

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREIZIGSTER BAND.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN VON HERMANN

VON

J. C. BOGENDORFF.

DREIßIGSTER BAND.

NEUNT RECHTS FÜRBEREITUNGEN

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN



DER

P H Y S I K

UND

C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ZWANZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SECHS UND NEUNZIGSTER.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1863.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXX.

J. C. POGGENDORFF.

DRITTE AUFLAGE.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANNES NEUBAUER.



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON HERMANN

VON

J. C. BOGENDORF

HUNDERT UND ZWANZIGSTER BAND

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND ZWÖLFTE KLEINER BAND

SECHSTES BUCH EICHTENSTÄNDE

LEIPZIG, 1863

VERLAG VON JOHANN LEOPOLD WILHELM

VIII. Untersuchungen über Aetherwasser und optische Erscheinungen; von A. Kundt	118
IX. Zur Abgrenzung der Lichteinheit von A. Wüllner	122
X. Bestimmung neuer Helligkeitsgrade von F. Mohr	127
XI. Ueber die E. Hering'sche Kritik unserer Theorie des Binocular- sehens; von H. Wundt	172
XII. Hölz der Gegenwart; von H. Siedl	176

I n h a l t

des Bandes CXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber eine neue Reihe von Metalloxyden; von H. Rose	1
II. Untersuchungen über das Vanadin; von C. Czudnowicz	17
III. Ueber die Untersuchung plan-paralleler Platten; von A. Kundt	46
IV. Ueber einige krystallisirte Zinnhüttenproducte von Schlacken- walde und krystallisirte Legirungen im Allgemeinen; von C. Ram- melsberg	54
V. Ueber die Trennung von Zinnsäure und Wolframsäure; von Demselben	66
VI. Die Interferenz-Erscheinungen zweiaxiger, senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittener Krystallplatten im homogenen polarisirten Licht; von E. Lommel	69
VII. Ueber das Schillern gewisser Krystalle; von E. Reusch (Fort- setzung)	95

VIII. Untersuchungen über Augenmaafs und optische Täuschungen; von A. Kundt	118
IX Zur Absorption des Lichtes; von A. Wüllner	158
X. Bestätigung meiner Hageltheorie; von F. Mohr	167
XI. Ueber Dr. E. Hering's Kritik meiner Theorie des Binocular- sehens; von W. Wundt	172
XII. Höhe des Aconcagua; von Pissis	176

(Geschlossen am 17. October 1863.)

Zweites Stück.

I. Ueber den Durchgang der strahlenden Wärme durch polirtes, mattes und bernstes Steinsalz, und über die Diffusion der Wärmestrahlen; von H. Knoblauch	177
II. Ueber die isomeren Modificationen der Titansäure und über einige Titanverbindungen; von Rud. Weber	287
III. Ueber Oxydation und Desoxydation, verursacht durch alkalische Superoxyde; von B. C. Brodie	294
IV. Ueber die Bestimmung der chemischen Helligkeit an verschiedenen Theilen der Sonnenscheibe; von H. E. Roscoe	331
V. Ueber das Verhalten des Quarzes beim Aetzen und beim Schleifen; vom Fürsten Salm-Horstmar	334
VI. Ein neues Verfahren zur kalten Versilberung des Glases; von A. Martin	335

(Geschlossen am 27. October 1863.)

Drittes Stück.

Viertes Stück

Seite

I. Ueber die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze; von C. Pape	337
II. Versuche über den Magnetismus bei verschiedenen Temperaturen; von Mauritius	385
III. Ueber die moleculare Beweglichkeit der Gase; von Th. Graham	415
IV. Ueber einen Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie; von R. Clausius	426
V. Die Refraktionsanomalien des Auges und ihre Folgen; von F. C. Donders	452
VI. Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von P. Kermers	493
VII. Ueber einige angebliche Meteorsteinfälle; von P. A. Kessel-meyer	506
VIII. Ueber ein neu aufgefundenes Meteorstein; von V. Wicke und F. Wöhler	509
IX. Ueber künstliche Erzeugung von Asterismus; von C. A. Gräuel	511
X. Widerstands-Etalon von Siemens und Halske	512

(Geschlossen am 2. December 1863.)

X. Ueber die relative Stellung der Nervenfasern; von P. Hirsch	520
XI. Ueber den Gehalt in der thierischen Thier; von R. E. Schmidt	527
XII. Resultate der Untersuchungen über die Nervenfasern; von R. E. Schmidt	548

Drittes Stück.
Viertes Stück.

	Seite
I. Ablenkung der Magnetnadel durch die Nebenströme der Leydner Batterie; von P. Riels	513
II. Der Satz von Thomson in Bezug auf die Wirkung der Elektromagnete und Folgerungen aus demselben; von J. Dub	539
III. Ueber die spezifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefelsaurer Salze; von C. Pape (Schluß)	579
IV. Ueber den Brechungsexponenten der Metalle; von G. Quincke	599
V. Ueber die Krystallform des Löwig'schen Desoxalsäureäthyläthers; von L. Meyer	605
VI. Bestimmung der magnetischen Inclination zu Freiburg, im Breisgau, durch inducirte Ströme; von J. Müller	612
VII. Notiz über eine einfache Vorrichtung zur Bestimmung der magnetischen Declination; von Mauritius	617
VIII. Ueber zwei neue Meteoritenfälle; von G. Rose	619
IX. Ein Hand- und Reisespektroskop; von R. Th. Simmler	623
X. Ueber die relative Stellung der unzerlegten Körper; von P. Kramers	630
XI. Ueber den Cölestin in der thüringer Trias; von E. E. Schmid	637
XII. Resultate der Untersuchungen über die Niveauveränderungen des Wasserspiegels der Ostsee; von A. F. v. Saks	646

XIII. Ueber den magnetischen Rückstand im Eisen; von A. v. Wal-	
tenhofen	650
XIV. Ueber das Tönen durch Wärme; von J. Schneider . . .	654
XV. Neuer Meteorsteinfall in Indien; von W. Haidinger . . .	659
XVI. Bemerkung zu Melde's Lehre von den Schwingungscuren;	
von J. Lippich	660

(Geschlossen am 6. Januar 1864.)

XVI. Beziehung zu Melchior's Leben von den Zeitungsartikeln

Taf. II. — Lommel, Fig. 1, 2 u. 3, S. 94. — Reusch, Fig. 4, S. 97; Fig. 5, S. 101; Fig. 6, S. 102. — Pape, Fig. 7, S. 351; Fig. 8, S. 353; Fig. 9, S. 352; Fig. 10, S. 354. — Simmler, Fig. 11, S. 627; Fig. 12, S. 627.

Taf. III. — Kundt, Fig. 1 u. 2, S. 118; Fig. 3 bis 8, S. 120, Fig. 9, S. 124; Fig. 10, S. 125; Fig. 11, S. 126; Fig. 12, S. 128; Fig. 13, S. 139; Fig. 14, S. 141; Fig. 15 u. 16, S. 143; Fig. 17 u. 18, S. 144; Fig. 19, S. 151; Fig. 20, 21 u. 22, S. 155.

Taf. IV. — Brodie, Fig. 1, S. 315; Fig. 2, S. 324. — Donders Fig. 3 u. 4, S. 462; Fig. 5, S. 463; Fig. 6, 7 u. 8, S. 470; Fig. 9, S. 473; Fig. 10 u. 11, S. 475.

Taf. V. — Donders, Fig. 1 bis 4, S. 476. — L. Meyer, Fig. 5 bis 7, S. 609.

Taf. VI. — Riefa, Fig. 1, S. 516; Fig. 2, S. 528; Fig. 3, S. 537.

1863.

ANNALEN

No. 9.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXX.

I. Ueber eine neue Reihe von Metalloxyden;
von H. Rose.

Berzelius bestimmte nach vielen und mannigfach wiederholten Versuchen die Atomgewichte der einfachen Stoffe besonders nach den analogen Eigenschaften ihrer Oxyde, wobei er mit einer bewunderungswürdigen Umsicht und einem feinen Tacte verfuhr. Er berücksichtigte alle Umstände mit der größten Aufmerksamkeit, so daß seine Annahmen auch dann noch mit wenigen Ausnahmen als die richtigen erkannt wurden, als durch die Auffindung von zwei sehr wichtigen Gesetzen man mit größerer Sicherheit als früher das Atomgewicht der einfachen Körper festzustellen im Stande war.

Das eine dieser Gesetze ist das von Dulong und Petit entdeckte, daß die specifische Wärme der einfachen Körper sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte. Dieses Gesetz ist namentlich von Regnault durch eine lange Reihe von Versuchen bestätigt, durch welche er gezeigt hat, daß die specifische Wärme desselben Körpers zwar eine verschiedene seyn könne, je nachdem man ihn im festen, im flüssigen und besonders im luftförmigen Zustand betrachtet, daß aber bei einfachen Körpern von starrem Aggregatzustande, die sich sonst auch in einem gleichen physikalischen Zustand befinden, das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht zwischen den Zahlen 38 und 41 schwankt (wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 angenommen wird) und daß diese Schwankungen weniger von den Fehlern bei den Versuchen herrühren, als davon, daß die Wärmecapacität der Körper, wie man sie durch Versuche

bestimmt, noch fremde Elemente enthält, die man davon zu trennen noch nicht vermocht hat, und daß auch die einfachen Körper in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen eine etwas verschiedene spezifische Wärme haben.

Durch Dulong und Petit wurden die Atomgewichte von den damals bekannten und leicht darstellbaren Metallen und vom Schwefel, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, bestätigt, mit Ausnahme des Silbers. Bei diesem fanden sie, daß das Product der spezifischen Wärme in das Atomgewicht dieses Metalls, wie es von Berzelius angenommen worden war, nur dann mit den Zahlen übereinstimmt, welche die andern einfachen Körper gaben, wenn das Atomgewicht des Silbers mit 2 dividirt wird; eine Thatsache, welche durch die Versuche von Regnault bestätigt worden ist.

Das zweite Gesetz, welches zur Feststellung der Atomgewichte einfacher Körper dient, ist das des von Mitscherlich entdeckten Isomorphismus. Nach diesem können Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung, wenn sie krystallisirt dargestellt werden, dieselben Formen annehmen. Daß es auch ausnahmsweise Körper von derselben Krystallgestalt geben kann, deren atomistische Zusammensetzung wir jetzt noch nicht in irgend einen Zusammenhang zu einander zu bringen vermögen, widerlegt die Richtigkeit dieses Gesetzes nicht. Aber auch durch die Anwendung des Isomorphismus wurde man ebenfalls wie durch das Gesetz des Zusammenhanges der spezifischen Wärme mit dem Atomgewicht der Körper darauf geleitet, daß das von Berzelius angenommene Atomgewicht des Silbers um die Hälfte verringert werden müsse.

Bei einer Untersuchung der krystallisirten in der Natur vorkommenden Verbindungen des Antimons und des Arsens hatte ich gefunden, daß die Zusammensetzung der krystallisirten Fahlerze und der Polybasite, welche letztere eine einfachere Zusammensetzung als jene haben, nur auf die Weise erklärt werden könne, wenn man dem Schwe-

felsilber eine analoge Zusammensetzung wie dem Schwefelkupfer Cu^2S gäbe. Zahlreiche Analysen dieser krystallisirten Mineralien gaben das Resultat, dass in ihnen Schwefelsilber und Schwefelkupfer sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen ersetzen können ¹⁾. Noch mehr aber wird die Isomorphie des Schwefelsilbers und des Schwefelkupfers Cu^2S durch die Zusammensetzung des krystallisirten Silberkupferglanzes bestätigt, welcher aus Schwefelsilber und dem Schwefelkupfer Cu^2S besteht und dieselbe Form wie der in der Natur vorkommende Kupferglanz Cu^2S hat ²⁾.

Obgleich aus diesen Thatsachen und aus noch vielen andern unzweideutig hervorgeht, dass das von Berzelius angenommene Atomgewicht des Silbers verändert werden muss, so ist diese Veränderung von fast keinem Chemiker angenommen worden. Fast alle nehmen noch jetzt das Silberoxyd als aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff bestehend wie bisher an, und betrachten dasselbe in der Zusammensetzung dem Kupferoxyd und dem Bleioxyd und nicht dem Kupferoxydul und dem Quecksilberoxydul analog.

Es lässt sich indessen anderseits nicht läugnen, dass für die Beibehaltung des allgemein angenommenen Atomgewichts des Silbers auch wichtige Gründe sprechen. Der Hauptgrund gegen die Annahme eines um die Hälfte verringerten Atomgewichts dieses Metalls ist unstreitig der, dass nach derselben einige Verbindungen des Silbers eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung erhalten. Nimmt man nämlich im Silberoxyd 2 Atome des Metalls mit einem Atom Sauerstoff verbunden an, so enthält das Silberoxydul gegen ein Atom Sauerstoff nicht weniger als 4 Atome Silber. Diese Zusammensetzung erscheint aber als eine so ganz unwahrscheinliche, dass man die vielen Gründe, welche für die Veränderung des Atomgewichts des Silbers sprechen, nicht achtet und bei der alten Annahme beharrt.

1) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 576, und Bd. 28, S. 156.

2) Pogg. Ann. Bd. 28, S. 427 und Bd. 40, S. 313.

Wenn einer Verbindung eine so ungewöhnliche Zusammensetzung zugeschrieben wird, wie dem Silberoxydul, wenn man es aus 4 Atomen Metall gegen ein Atom Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet, so wird eine solche Annahme so lange bezweifelt, bis man analoge Verbindungen entdeckt hat, deren Zusammensetzung auf keine andere Weise gedeutet werden kann.

Deshalb habe ich mir Mühe gegeben, Oxyde von ähnlicher Zusammensetzung wie das Silberoxydul darzustellen, und nach vielen vergeblichen Versuchen ist mir dieses gelungen. Es ist mir namentlich gelungen, bei dem Kupfer eine Oxydationsstufe zu erhalten, die noch einmal so viel Kupfer gegen Sauerstoff enthält, als das Kupferoxydul, und daher mit dem Silberoxydul analog zusammengesetzt ist. Ein ähnliches Oxyd habe ich beim Quecksilber noch nicht darstellen können, aber ich habe Hoffnung es zu erzeugen. Ich werde ferner zeigen, daß die Zahl solcher Oxyde keine geringe ist, daß aber die Bereitung derselben mit großen Schwierigkeiten verbunden seyn wird.

Nomenclatur.

Ehe ich aber zu der Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften der neuen Kupferverbindung übergehe, ist es nöthig dieser Klasse von Oxyden, deren Hauptrepräsentant das Silberoxydul ist, einen Namen zu geben.

Die chemische Nomenclatur, und namentlich die deutsche, ist im Allgemeinen eine sehr unvollkommene. Am mangelhaftesten indessen ist die Bezeichnung der verschiedenen Metalloxyde; sie ist nicht nur unzweckmäßig, sondern kann auch zu manchen Verwirrungen Veranlassung geben. Ursprünglich haben wir nur für zwei Oxyde eines Metalls Benennungen, und wenn mehrere entdeckt werden, so hilft man sich auf verschiedene Weise und selten nach richtigen Principien. Die französische und die englische Nomenclatur haben vor der deutschen den Vorzug, daß man mehrere Oxydationsstufen eines Metalls weit ungezwungener benennen kann. Alle leiden vorzüglich aber an dem Man-

gel, daß die ähnlich benannten Oxyde nicht immer zu einer und derselben Gruppe gehören, deren Glieder bei gleicher atomistischer Zusammensetzung auch ähnliche Eigenschaften haben. So gehören Eisenoxydul und Zinnoxydul mit Kupferoxyd und Zinkoxyd, der atomistischen Zusammensetzung nach, zu einer Gruppe, während sie der Nomenclatur zufolge zu verschiedenen gehören; und obgleich Eisenoxyd und Bleioxyd ähnlich benannt werden, haben sie verschiedene Zusammensetzungen und Eigenschaften. Den Chemikern ist dies oft unangenehm aufgefallen, und man hat bei mehreren Gelegenheiten dem zu helfen gesucht. So nennt man jetzt häufig das Nickel- und das Kobaltoxyd Nickel- und Kobaltoxydul, um sie mit dem Eisen- und Manganoxydul, denen sie in den chemischen Eigenschaften gleichen, in eine Abtheilung zu bringen, zu welcher übrigens Zinkoxyd und Kupferoxyd gehören. Da aber mehrere Chemiker aus guten Gründen diese Neuerung nicht angenommen haben, so entsteht durch die verschiedenen Benennungen eine nicht zu vermeidende Verwirrung.

Man kann diesem großen Mangel dadurch abhelfen, daß man bei der Benennung der verschiedenen Metalloxyde die atomistische Zusammensetzung zu Grunde legt. Durch die ähnliche Zusammensetzung werden ähnliche Eigenschaften bedingt, und es bilden sich auf diese Weise gleichsam natürliche Gruppen.

Ich erlaube mir in dieser Hinsicht Vorschläge zu machen. Die von mir vorgeschlagenen Namen der verschiedenen Oxyde scheinen mir alle Nachtheile der bisherigen zu vermeiden und zugleich für alle Sprachen zu passen.

Wir können in atomistischer Beziehung fünf bestimmte Abtheilungen von salzfähigen Oxyden unterscheiden und zwar von folgender Zusammensetzung:

- 1) 4 Atome Metall mit 1 Atom Sauerstoff
- 2) 2 " " " 1 " "
- 3) 1 " " " 1 " "
- 4) 2 " " " 3 " "
- 5) 1 " " " 2 " "

Die letzte Abtheilung der Oxyde kann kaum zu den salzfähigen gerechnet werden.

Benennt man nun die Oxyde der verschiedenen Abtheilungen nach den Antheilen von Sauerstoffatomen, welche mit einem Atom Metall verbunden sind, so können dieselben folgende Namen erhalten:

- 1) $M + \frac{1}{2}O$ Quadrantoxyle
- 2) $M + \frac{1}{4}O$ Semioxyde
- 3) $M + O$ Isoxyde
- 4) $M + 1\frac{1}{2}O$ Sesquioxyde
- 5) $M + 2O$ Diploxyde

Auf ähnliche Weise können die entsprechenden Verbindungen der Metalle mit Chlor, Brom, Iod, Cyan und Schwefel benannt werden.

Ich habe mich im Folgenden dieser Nomenclatur bedient.

Kupferquadrantoxyl.

Wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Zinnisochlorid (Zinnchlorür) behandelt, zu welchem etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, so erhält man bekanntlich Kupfersemichlorid (Kupferchlorür). Wenn man das erhaltene Semichlorid noch feucht in eine verdünnte Lösung von Zinnisochlorid in Kalihydrat bringt, so ver-

- 1) Die Oxyde von der Zusammensetzung R^2O^4 werden gewöhnlich und auch wohl mit Recht als salzartige Verbindungen aus einem Isoxyd und einem Sesquioxyd bestehend betrachtet. In ihren Lösungen wird das Sesquioxyd durch schwache Basen wie z. B. durch kohlensaure Baryterde gefällt, während das Isoxyd dadurch nicht niedergeschlagen wird. Ebenso wird durch allmähliches Hinzufügen einer sehr starken Base z. B. eines Alkalis die schwache Base, das Sesquioxyd, zuerst gefällt, und später erst die starke Base, das Isoxyd. So kann auch durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorammonium aus den Oxyden R^2O^4 , wenn sie nicht stark geglüht worden sind, das Isoxyd unter Ammoniakentwicklung aufgelöst werden, während das Sesquioxyd ungelöst zurückbleibt. Nur das Oxyd des Cers von der Zusammensetzung Ce^2O^4 kann auf keine Weise in Ceroydul CeO und in ein Sesquioxyd des Cers Ce^3O^3 , das bisher noch auf keine Weise hat dargestellt werden können, zerlegt werden.

wandelt sich das weiße Chlorid in einen grünlichen Körper, der aber zu metallischem Kupfer sich reducirt, wenn man eine minder verdünnte alkalische Zinnlösung, und diese im Uebermaass anwendet.

Fügt man eine Lösung von Kupfervitriol zu einem Ueberschuss der sehr verdünnten alkalischen Zinnlösung, so scheidet sich zuerst blaues Kupferisoxydhydrat aus, welches nach kurzer Zeit eine gelbe Farbe annimmt und sich in Kupfersemioxyd verwandelt. Die gelbe Farbe des Niederschlags verschwindet ebenfalls beim Umschütteln und geht in eine olivengrüne über. Der Niederschlag, der anfangs sehr voluminös war, fängt nun an, dicht zu werden und eine braunrothe Farbe anzunehmen. Er setzt sich nun beim Umschütteln schnell ab, und besteht aus metallischem Kupfer, das mit Chlorwasserstoffsäure oder auch mit Ammoniak befeuchtet, fast unverändert bleibt. Beim Umschütteln aber wird die Flüssigkeit nach dem Abscheiden des metallischen Kupfers nicht schnell klar, sondern der Theil des grünen Körpers, der noch nicht zu Kupfer reducirt ist, bleibt lange suspendirt. Endlich auch senkt er sich, und unterliegt dann ebenfalls der Reduction zu metallischem Kupfer.

Der erhaltene grüne Körper hat eine außerordentliche Neigung sich höher zu oxydiren. Auch bei einem sehr beschränkten Luftzutritt wird er unter Wasser auf der Oberfläche in gelbes Kupfersemioxyd (Kupferoxydul) und endlich in schmutzig bläuliches Kupferisoxyd (Kupferoxyd) verwandelt.

Durch die äußerst leichte Oxydirbarkeit einerseits, und durch die leichte Reducirbarkeit zu metallischem Kupfer durch einen selbst kleinen Ueberschuss der verdünnten Zinnlösung andererseits, wird die Darstellung des grünen Körpers sehr erschwert und misslingt in sehr vielen Fällen auch bei der größten Vorsicht.

Als das Resultat sehr vieler Versuche ergab sich, dass man bei der Darstellung des neuen Körpers nur gerade die Menge von Zinnisochlorid anwenden muss, die nöthig

ist, um das Isoxyd des angewandten Kupfersalzes in Quadrantoxyd zu verwandeln.

Man bereitet sich eine Lösung des Zinnisochlorids in Kalihydrat, die im Liter 50 Grm. von letzterem enthält, und so viel des Zinnisoxyds, daß 30 Grm. Iod erfordert werden, um dasselbe in Zinndiploxyd zu verwandeln. Die Wärme, die bei der Lösung des Zinnsalzes in der alkalischen Lösung entsteht, muß sorgfältig durch äußeres Abkühlen gemildert werden. Zu einem Liter der abgekühlten Lösung fügt man 300 CC. einer Lösung von Kupfervitriol hinzu, die 10 Grm. metallisches Kupfer enthalten, und schüttelt das Gemisch in einer Flasche, die fast ganz damit angefüllt ist, etwa alle 5 Minuten tüchtig um, und stellt in den Zwischenzeiten dieselbe in kaltes Wasser. Es fällt auch in diesem Falle zuerst blaues Kupferisoxydhydrat, das sich bei fortgesetztem Schütteln in röthlichgelbes Semioxyd verwandelt, welches darauf allmählich seine Farbe verändert und nach mehreren Stunden olivengrün wird. Nach 24 Stunden entfärbt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine Iodlösung nicht mehr.

Zum Auswaschen wendet man anfangs Wasser an, welches Kalihydrat enthält, und wenn dadurch kein Zinndiploxyd mehr aufgelöst wird, reines Wasser. Nach der Entfernung des Kalihydrats setzt sich das erzeugte grüne Quadrantoxyd äußerst langsam ab. Fügt man aber alsdann zu dem Waschwasser etwas Ammoniak, so ballt sich der Niederschlag zusammen, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden, und läßt sich dann rasch mit reinem Wasser auswaschen. Durch das Ammoniak, in welchem das Kupferquadrantoxyd nicht löslich ist, werden zugleich alle Spuren von etwa gebildetem Semioxyd und Isoxyd des Kupfers entfernt.

Wegen der so äußerst leichten Oxydirbarkeit des erzeugten Quadrantoxys muß das Auswaschen desselben mit sehr vieler Vorsicht geschehen. Es wurde dazu selbstverständlich Wasser angewandt, das durch langes Kochen vollständig von aller Luft befreit, und in gut verstopften Glä-

sern abgekühlt worden war. Der Stöpsel der Flasche wurde durch einen doppelt durchbohrten Cautschuckstöpsel ersetzt, durch dessen eine Oeffnung eine unten aufgebogene Glasröhre bis nahe an die Oberfläche des Niederschlags ging und durch die andere eine kürzere Röhre, die gerade unterhalb des Korkes endete. Oberhalb des Korkes waren beide rechtwinklicht gebogen. Durch die kurze Glasröhre wurde Wasserstoffgas aus einem Apparate geleitet und dadurch die Flüssigkeit aus der Flasche entfernt. Darauf wurden beide Röhren, die an ihren Enden mit Cautschuckröhren versehen waren, durch Quetschhähne gesperrt. Der Wasserstoffapparat wurde nun mit einer Flasche in Verbindung gebracht, die das ausgekochte kalte Wasser enthielt, und die ebenso eingerichtet und von derselben Gröfse war, wie die, in welcher die Fällung der Kupferverbindung bewirkt wurde. Nachdem die längere Röhre der Wasserflasche mit der längeren Röhre der Flasche, die den Niederschlag enthielt, verbunden war, wurde der Wasserstoffgas-Apparat mit der kürzeren Röhre der Wasserflasche in Verbindung gesetzt. Es wurde nun der Hahn des Wasserstoff-Apparats und sodann die vier Quetschhähne geöffnet, und zwar der Reihe nach, mit dem anfangend, welcher dem Wasserstoff-Apparate am nächsten war. Die Flasche mit dem Niederschlag füllte sich auf diese Weise mit ausgekochtem Wasser, das durch Wasserstoffgas aus der Flasche, in welcher es enthalten war, herausgedrückt wurde. Nachdem das Waschwasser mit dem Niederschlage sehr oft durch Schütteln gemengt worden, liefs man den Niederschlag sich gut absetzen, um die Operation zu wiederholen. Das Wasser zum Auswaschen wurde so lange mit ausgekochter Kalihydratlösung versetzt, bis im abgelassenen Waschwasser kein Zinn mehr zu entdecken war. Das könnte indessen auch durch sehr oft wiederholtes Auswaschen nicht völlig erreicht werden. Wenn daher nur Spuren von Zinn im Waschwasser sich zeigten, wurde das Kalihydrat so lange ausgewaschen, bis der Niederschlag sich nach dem Schütteln nicht mehr gut absetzte. Es wurde

dann Ammoniak zu dem Waschwasser hinzugefügt und das Auswaschen vollendet.

Obgleich das Wasserstoffgas möglichst rein aus dem Apparate entwickelt werden konnte, so wurde es doch vor dem Hineinströmen in die Flaschen durch eine Röhre geleitet, die mit einer concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali befeuchtete Binsteinstücke enthielt. Diese Vorsicht ist keine unnöthige, weil durch die verdünnte Schwefelsäure im Apparate Luft diffundirt.

Um kleine Mengen des Niederschlags zu den verschiedenen Versuchen zu erhalten, wurde in der Flasche die längere Röhre durch den Niederschlag bis auf den Boden herabgedrückt und darauf vermittelst des Wasserstoffstroms von dem Gemenge des Niederschlags mit Wasser entweder in kleine Flaschen gedrückt, oder in einen kleinen Kolben, der auf ähnliche Weise wie die Flasche mit dem Niederschlage und die mit dem Waschwasser verschlossen war.

Aber ungeachtet aller Vorsicht gelang die Erzeugung eines reinen Präparats nicht immer, sondern statt dessen erzeugte sich häufig eine Mischung von Kupfer und von Kupfersemi- und isoxyd. Es sind noch nicht genau alle Ursachen des Mislingens ermittelt worden; unstreitig aber liegen sie in der Concentration und Temperatur der angewandten Lösungen. Ist aber die Darstellung der Verbindung gelungen, so erhält sie sich unter Wasser und geschützt gegen den Zutritt der Luft, ohne im Mindesten verändert zu werden.

Wenn die Verbindung längere Zeit unter Wasser beim gänzlichen Ausschluss aller Luft aufbewahrt worden ist, so wird sie nach und nach dichter und unempfindlicher gegen Oxydation.

Zur Analyse wurde auf die oben beschriebene Weise ein Gemenge der Verbindung mit Wasser in einen Kolben gedrückt, der verdünnte Schwefelsäure enthielt. Die Verbindung zersetzte sich sogleich; während sich metallisches Kupfer absetzte, färbte sich die Flüssigkeit durch aufgelöstes Kupfer blau. Nach dem vollständigen Absetzen des

Kupfers wurde die Lösung auf die oben beschriebene Weise durch einen Wasserstoffstrom aus dem Kolben gedrückt und durch luftfreies Wasser ersetzt, welche Operation so lange fortgesetzt wurde, bis in dem Waschwasser durch Schwefelwasserstoffwasser kein Kupfer mehr aufgefunden werden konnte. Sowohl das ausgeschiedene Kupfer, als auch das in der schwefelsauren Lösung enthaltene enthielten Zinn. Letztere wurde mit Ammoniak so gesättigt, daß sie noch schwach sauer auf Lackmuspapier reagirte, und darauf gekocht, wodurch sich Zinndiploxyd ausschied, dessen Gewicht bestimmt wurde. Das Kupfer wurde aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, das Schwefelkupfer im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen. Das ausgeschiedene metallische Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, zur Lösung Schwefelsäure hinzugefügt, und dann eben so verfahren, wie bei der andern Lösung.

Es wurden erhalten

1) aus der schwefelsauren Lösung

0,3636 Grm. Kupfersemisulfuret

0,0348 Grm. Zinndiploxyd

2) aus dem Rückstande des metallischen Kupfers

1,0760 Grm. Kupfersemisulfuret

0,0304 Zinndiploxyd.

Wenn das neue Oxyd des Kupfers durch verdünnte Schwefelsäure in Kupferisoxyd und in metallisches Kupfer zersetzt wird, so verhält sich nach diesem Versuche das Kupfer in dem erzeugten Isoxyd zu dem ausgeschiedenen Kupfer wie 1:2,959: es sind also in dem neuen Oxyde 1 At. Sauerstoff mit 4 Atomen (nach dem Versuche mit 3,96) Kupfer verbunden. Das untersuchte Kupferquadrantoxyd bestand aber im trocknen Zustande aus

Kupferquadrantoxyd 94,93

Zinndiploxyd 5,07

100,00.

Letzteres war indessen nur mit ersterem gemengt, und hätte durch eine öfter erneute Behandlung mit Kalihydrat

wohl endlich ganz aus dem Quadrantoxyd ausgezogen werden können.

Die Resultate eines zweiten Versuchs von einer zu einer anderen Zeit dargestellten Verbindung, die öfter noch durch Kalihydrat gereinigt worden war, waren folgende: Es wurden erhalten 0,4690 Grm. Kupfersemisulfuret aus der schwefelsauren Lösung des durch verdünnte Schwefelsäure zersetzten Quadrantoxys. Sie waren mit dem Zinn gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, und nach dem Wägen in Salpetersäure aufgelöst, und dann erst auf die oben beschriebene Weise von dem Zinn befreit worden; nach dieser Reinigung wog das Kupfersemisulfuret nur 0,4320 Grm. — Das durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedene metallische Kupfer gab nach der Auflösung in Salpetersäure 1,2731 Grm. Kupfersemisulfuret, das nach der Reinigung vom Zinn nur 1,2501 Grm. wog. Die beiden Kupfermengen, die aus dem durch verdünnte Schwefelsäure zersetzten Quadrantoxyd als Semisulfurete erhalten wurden, verhalten sich also wie 1 : 2,9; und das trockne Quadrantoxyd bestand also aus einem Gemenge von

Kupferquadrantoxyd	96,56
Zinnbiploxyd	3,44
	<hr/> 100,00.

Aus diesen Versuchen geht unzweideutig hervor, daß es eine Oxydationsstufe des Kupfers giebt, die aus 1 Atom Sauerstoff verbunden mit 4 Atomen Kupfer besteht, welche durch verdünnte Schwefelsäure in At. schwefelsaures Kupferoxyd und in 3 At. metallisches Kupfer zerlegt wird.

Wird das Kupferquadrantoxyd in seiner Mengung mit Wasser mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so bildet sich im ersten Augenblick ein dunkler Körper (vielleicht Kupferquadrantchlorid); es scheidet sich jedoch bald nach dem Schütteln metallisches Kupfer aus, und über dasselbe legt sich eine Schicht von weißem Kupferchlortr, das durch ferneres Schütteln sich in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure ganz auflöst. Unstreitig wird das Kupfer-

quadrantoxyd durch die Chlorwasserstoffsäure in 1 Atom Kupfersemichlorid und in 2 Atome metallisches Kupfer zerlegt.

Fügt man zu der Mischung des Quadrantoxys mit Wasser Schwefelwasserstoffwasser, so verwandelt es sich nach dem Schütteln in einen schwarzen Körper, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Der schwarze Körper hat vollkommen das Ansehen einer homogenen Verbindung, und nicht das einer Mischung von Kupferis- oder semisulfuret mit metallischem Kupfer, und ist daher Kupferquadrantsulfuret. Bleibt dasselbe mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser lange stehen, so fängt es an sich zu zersetzen; es findet eine Wasserstoffgas-Entwicklung statt, und das Kupferquadrantsulfuret verwandelt sich in eine höhere Schwefelungsstufe; in welche es übergeht, ist indessen durch Versuche nicht ermittelt worden.

Uebergießt man die Mischung des Kupferquadrantoxys mit wässriger Cyanwasserstoffsäure, so wird es ebenfalls in einen homogenen schwarzen Körper verwandelt, der aus Kupferquadrantcyanid besteht. Dasselbe löst sich in verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entwicklung von rothen Dämpfen zu einer blauen Lösung auf; die Lösung riecht nach Cyanwasserstoffsäure und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen starken Niederschlag von weißem Silbersemicyanid. Wird das Quadrantcyanid mit salpetersaurer Silberlösung übergossen, so bildet sich eine blaue Lösung, und es bleibt eine braunschwarze Mischung von Silbersemicyanid mit metallischem Kupfer zurück. Wird diese mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich eine blaue Lösung von salpetersaurem Kupferisoxyd und es bleibt weißes Silbersemicyanid zurück.

Wird das feuchte Kupferquadrantoxyd mit Ammoniak zusammengebracht, so wird es nicht davon aufgelöst, wodurch es sich wesentlich von dem Semioxyd und dem Isoxyd des Kupfers unterscheidet. Läßt man dann aber der Luft einen wenn auch nur beschränkten Zutritt, so bedeckt sich das grüne Quadrantoxyd zuerst mit einer gelben Haut

von Kupfersemioxyd, und nach und nach färbt sich die überstehende Flüssigkeit bläulich.

Auch wenn man eine Mischung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak anwendet, so wird beim völligen Ausschluss der Luft das Quadrantoxyd nicht im Mindesten angegriffen.

Durch diese Versuche ergibt sich, dass die dargestellte Verbindung eine eigene Oxydationsstufe des Kupfers ist, und von einer Zusammensetzung, wie man sie außer beim Silberquadrantoxyd bei keinem Metall vermuthen konnte. Dass die Oxydationsstufe des Silbers, welche man bis jetzt allgemein Silberoxydul nannte, aus 4 Atomen Silber und einem Atom Sauerstoff verbunden besteht, kann jetzt eben so wenig bezweifelt werden, wie die Nothwendigkeit, das bisher angenommene Atomgewicht des Silbers um die Hälfte zu verringern. Das Kupferquadrantoxyd gehört mit dem Silberquadrantoxyd zu derselben Gruppe von Oxyden. Ebenso gehören die Oxyde, die man allgemein Silberoxyd und Kupferoxydul nennt und welche Semioxyde sind, zu einer und derselben Gruppe, sowie die Oxyde, die gewöhnlich Silbersuperoxyd und Kupferoxyd genannt werden, welche beide Isoxyde sind. Die Eigenschaften dieser beiden Oxyde von gleicher atomistischer Zusammensetzung sind freilich sehr verschieden, denn bis jetzt ist es noch nicht geglückt, das Silberisoxyd mit Säuren zu Salzen zu verbinden, wie wir sie beim Kupferisoxyd kennen. Andererseits wird wohl kein Chemiker das Atomgewicht des Kupfers, sowie die atomistische Zusammensetzung der beiden bisher bekannten Oxyde des Kupfers, wie man sie jetzt annimmt, bezweifeln, und das, welches man Kupferoxyd nennt für ein Diploxyd, und das sogenannte Kupferoxydul für ein Isoxyd des Kupfers halten.

Ich habe oben angeführt, dass die Zahl der Quadrantoxye der Metalle wahrscheinlich keine geringe ist: ich muß sogar vermuthen, dass die Gruppe derselben eine zahlreiche sey.

Es ist Bunsen gelungen, den Chlorverbindungen der

alkalischen Metalle Chlor zu entziehen, namentlich dem Chlorkalium, dem Chlorrybidium und dem Chlorcäsium, und zwar durch Electrolyse, und sie in niedrigere Chlorverbindungen von intensiv smalteblauer Farbe zu verwandeln, die sich in den geschmolzenen Chlormetallen auflösen können¹⁾. Man kann diese Chlorverbindungen sehr leicht auch ohne Hilfe der Electricität durch Zusammenschmelzen von Kalium mit Chlorkalium in einem Strome von Wasserstoffgas darstellen. Man erhält dann eine intensiv dunkelblaue Salzmasse, die sich in Wasser unter Wasserstoffgas-Entwicklung in Chlormetall und in Alkalihydrat zersetzt. Chlornatrium mit Natrium im Wasserstoffstrome zusammengesmolzen geben eine graublaue geschmolzene Masse²⁾.

1) Poggendorff's Ann. Bd. 113, S. 344.

2) Das in der Natur vorkommende blaue Steinsalz verdankt seine blaue Farbe nicht einem Gehalt an Natrium- oder vielmehr an Kaliumquadrantchlorid. Das hellblaue Steinsalz von Stätsfurt ist nicht gleichmäßig gefärbt; neben hellblauen Würfeln liegen scharf abgegränzt vollkommen farblose durchsichtige, und auch röthlichbraun gefärbte, die nicht die mindeste Einnengung von dem bläulich gefärbten enthalten. Die blau gefärbten Würfel bestehen nur aus Chlornatrium (mit einer sehr geringen Menge von schwefelsaurem Natron verunreinigt); die farblosen und die röthlichbraunen hingegen enthalten sehr viel Chlorkalium und zwar die farblosen 2 At. Chlorkalium auf 1 At. Chlornatrium, also 73 Proc. Chlorkalium.

Ein ähnliches Verhältniß findet bei dem blauen Steinsalze von Kalux in Galizien statt. Auch bei diesem gränzen blau gefärbte Würfel scharf an völlig farblose. Jene bestehen nur aus Chlornatrium, diese sind reines Chlorkalium ohne eine Einnengung von Chlornatrium. Dabei finden sich Würfel, die äußerst schwach bräunlich gefärbt sind und doch kein Chlorkalium enthalten, sondern aus reinem Chlornatrium bestehen.

Nicht bei jedem Vorkommen enthalten die farblosen Würfel, welche an blau gefärbte gränzen, sehr viel Chlorkalium, oder bestehen ganz daraus, während das blaue Salz frei davon ist. Bläulich gefärbtes Steinsalz von Hallstadt wurde zwar rein von Chlorkalium befunden (bisweilen enthielt es sehr geringe Mengen davon); aber die an dasselbe gränzenden farblosen Würfel bestanden ebenfalls aus Chlornatrium. Etwas Aehnliches zeigte sich auch bei einem schwach bläulich gefärbten Steinsalz von Wieliczka.

Das blaue Steinsalz bildet wie das farblose mit Wasser eine ganz

Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß diese Subchlorüre halb so viel Chlor enthalten, als die Chlormetalle, aus denen sie dargestellt worden sind. Bekanntlich aber sind die Oxyde und die Chloride der alkalischen Metalle keine Isoxyde und Isochloride, sondern Semioxyde und Semichloride, und die Atomgewichte der 5 bekannten alkalischen Metalle, (so wie auch das des Thalliums) müssen mit 2 dividirt werden. Dann aber sind diese Subchlorüre Quadrantchloride, denen wahrscheinlich auch Quadrantoxyde entsprechen müssen, welche indessen wohl schwer darzustellen seyn mögen. Man würde dann die Gruppe der Quadrantoxyde eine zahlreiche nennen können ¹⁾).

farblose Lösung, die nicht alkalisch reagirt. Alle Arten des blauen Steinsalzes, selbst die, welche ziemlich intensiv gefärbt sind, wie das von Kaluza, zeigen bei der Lösung nicht die geringste Wasserstoffgasentwicklung.

- 1) Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche sind von Hrn. Dr. Finkener angestellt worden, der mit unermüdlichem Eifer sich dieser Arbeit unterzogen hat. Nur durch seine geschickte Zusammenstellung der Apparate war es überhaupt möglich, das so leicht oxydierbare Kupferquadrantoxyd rein darzustellen, und ich gestehe, daß es mir nicht möglich gewesen wäre, ohne seine Hülfe zu den erhaltenen Resultaten zu gelangen.

II. Untersuchungen über das Vanadin; von C. Czudnowicz.

Das Vanadin gehört zu denjenigen Grundstoffen, deren Studium bisher ziemlich vernachlässigt worden ist, und deren Kenntnisse weit hinter dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft zurückgeblieben sind. Der Grund hiervon mag wohl in den mühsamen und zeitraubenden Operationen, mit welchen die Darstellung der Vanadinpräparate verbunden ist, gesucht werden können; denn obgleich das Vorkommen des Vanadins im Mineralreiche als ein weit verbreitetes bezeichnet werden muß, so trifft es sich dennoch immer in einer nur sehr spärlichen Menge an.

Bald nachdem Sefström im Jahre 1830 die Entdeckung des Vanadins gemacht hatte (Schweigg. Journ. 62, 316), veröffentlichte Berzelius eine Arbeit über dasselbe und dessen Verbindungen, die überhaupt bis zur gegenwärtigen Zeit inhalt- und umfangreichste über diesen Gegenstand (Schweigg. Journ. 62, 323 und 63, 26). Sie hat, wie es die Untersuchung eines neuen Grundstoffes stets mit sich bringen muß, ihr Hauptaugenmerk auf die Atomgewichtsbestimmung gelegt, worauf die Verbindungen der Oxydationsstufen des Vanadins mit andern Körpern beschrieben worden sind. Obgleich deren Verhalten und Eigenschaften angegeben wurden, so wurde ihre Zusammensetzung meistens nicht ermittelt, weshalb die Arbeit als ein werthvoller Leitfaden für spätere Untersuchungen betrachtet werden muß, dagegen nur wenig Anhaltspunkte bezüglich der Analogien des Vanadins mit andern Stoffen darbieten kann.

Den ersten Vergleich des Vanadins mit andern Körpern bot die von Rammelsberg nachgewiesene Isomorphie des Vanadinbleierztes von Windischkappel mit dem Apatit, Pyromorphit und Mimetesit dar (Pogg. Ann. 98, 249). Bei sonst ganz analoger Zusammensetzung dieser Mineralien be-

stand hier eine Differenz in der atomistischen Zusammensetzung der Vanadinsäure einerseits und der Arsen- und Phosphorsäure andererseits. Dieses Factum veranlasste Kenngott (Pogg. Ann. 99, 93) zu der Annahme, daß das Vanadin außer der von Berzelius angegebenen Säure mit 3 Atomen Sauerstoff auch eine zweite besitze, welche entsprechend der Phosphorsäure 5 Atome Sauerstoff enthalte, und daß diese letztere Säure in dem Vanadinblei als vorhanden betrachtet werden müsse.

Wenngleich diese Ansicht von Rammelsberg widerlegt wurde und als unhaltbar aufgegeben werden mußte, so konnte die Isomorphie des Vanadinbleierztes mit dem Pyromorphit bei der Annahme eine Erklärung finden, daß die von Berzelius als mit 3 Atomen Sauerstoff bestehende Vanadinsäure in der Wirklichkeit, wie die Phosphorsäure, 5 Atome Sauerstoff enthalte.

Dieser Idee ist besonders Struve zugethan, und er hoffte ihre Haltbarkeit durch den Versuch zur Entscheidung zu bringen. Da jedoch diese Untersuchung bisher nicht ausgeführt ist, und Schafarik bei Versuchen mit der Vanadinsäure (Ann. d. Chem. Pharm. 109. 84) zu einem andern Resultate als Berzelius gelangte, so ist der Zweifel über die Constitution der Vanadinsäure nichts weniger als aufgeklärt.

Während Berzelius nämlich durch Reduction der Vanadinsäure mittelst Wasserstoffgas nur das Suboxyd erhalten hatte, erhielt Schafarik ein Gemenge desselben mit metallischem Vanadin, von welchem letztern in einem Versuche 6 Proc., ja in einem andern bis 24 Proc. vorhanden waren.

Bietet schon die Vanadinsäure, die am besten gekannte Oxydationsstufe, Zweifel über ihre wahre Zusammensetzung dar, so müssen in noch viel höherem Grade die Angaben über die Zusammensetzung der andern Oxyde des Vanadins in Frage gestellt werden. Von ihnen ist nämlich nur dasjenige Vanadinoxid, welches den Lösungen eine blaue Farbe ertheilt, einer analytischen Untersuchung unterwor-

fen worden, und wie ich später zeigen werde, gründen sich diese Versuche auf einer unrichtigen Annahme.

Die nachfolgenden Versuche, wenngleich sie nicht im Stande sind das Dunkel, welches über die Oxydationsstufen des Vanadins noch schwebt, völlig zu lichten, sollen einen Beitrag zur Kenntniss derselben liefern.

Ueber das Vorkommen des Vanadins in der Natur habe ich in keinem der bestehenden Handbücher der Chemie eine genügende Zusammenstellung finden können. Aus diesem Grunde, und weil ich die Angaben über die Zusammensetzung einiger natürlichen Vanadinate als unrichtig zurtückzuweisen gedenke, will ich mir erlauben, einen Abriss von dem Vorkommen des Vanadins meiner Untersuchung vorzuschicken.

Nachdem Sefström aus dem Stabeisen von Eckersholm Vanadinsäure gewonnen, solche auch in den Schlacken, welche bei der Gewinnung dieses Eisens fallen, gefunden hatte, und als Ursprung des Vanadins ein Eisenstein von Taberg erkannt wurde, welcher nach Svanberg (J. f. pr. Ch. 22. 381) nur 0,1 Proc. Vanadinsäure enthält, ist dieselbe als integrierender Theil auch in vielen andern Eisenerzen jüngerer Bildung, besonders in den sogenannten Bohnerzen und Brauneisensteinen, und den daraus erhaltenen Hüttenprodukten angetroffen worden.

So fand Schrötter (Pogg. Ann. 46, 311) in den lebhaft blaugrüngefärbten Hochofenschlacken aus den Schmelzwerken vom Vordernberg in Steyermark Vanadin, Bode-
mann (Pogg. Ann. 55, 633) wies es in den Eisensteinen von Steinlade und Haverloh am nordwestlichen Harzrande nach, Kersten (Pogg. Ann. 59, 121) zeigte sein Vorkommen in einem armen Eisenerze von Maxen bei Pirna, von wo aus es in die Hochofenschlacken und ein eigenthümliches Hochofenproduct (das dem Hauptbestandtheile nach aus Schwefeleisen besteht) der Friedrich-Augusthütte im Plauischen Grunde übergeht, Müller (J. f. pr. Ch. 57, 124 und 60, 63) fand es in verschiedenen württember-

gischen und in einem bei Eschwege brechenden Bohnerz, Boedeker (J. f. pr. Ch. 66, 190) endlich traf es im Sphärosiderit des Venusberges bei Bonn an.

In allen diesen Eisenerzen, in welchen der Vanadiningehalt etwa nur 0,1 Proc. beträgt, ist zur Zeit über den Oxydationsgrad, oder die Art und Weise, in welcher das Vanadin in ihnen enthalten ist, nichts Sicheres bekannt.

Wenn man in Betracht zieht, daß aus diesen Erzen das Vanadin nur durch Oxydation mittelst Salpeter als Vanadinsäure erhalten werden kann, und daß das Vanadin meistens erst durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gänzlich ausgezogen wird, so muß man wohl zu dem Gedanken geleitet werden, daß es in einer niedern Oxydationsstufe vorhanden sey. Diese Ansicht gewinnt um so mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Bildungsweise der Brauneisensteine in Erwägung zieht. Aus einer Lösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlenensäurehaltigem Wasser durch Oxydation an der Luft allmählich abgesetzt, mußte gleichzeitig vorhandene Vanadinsäure, in Hinblick ihrer leichten Reducirbarkeit durch das Eisenoxydul eine Reduction erleiden, denn schon Berzelius machte die Beobachtung, daß beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes mit vanadinsaurem Alkali die Vanadinsäure reducirt wird.

Die Anwesenheit des dem Vanadin in mancher Beziehung ähnlichen Chroms in den vanadinhaltigen Eisensteinen läßt vermuthen, daß das Vanadin, gleich dem Chrom und dieses theilweise ersetzend, in einer dem Chromeisenstein analogen Verbindung vorhanden sey. Diese Vermuthung würde zur Gewissheit werden, sobald man in der Natur einen Vanadineisenstein, oder wenigstens einen vanadinhaltigen Chromeisenstein auffinden würde, da der Vanadiningehalt in den Brauneisensteinen zu unbedeutend ist, als daß man durch directe Versuche den Oxydationsgrad des Vanadins in ihnen erfahren könnte.

Das Vorhandenseyn von Vanadin in Chromeisensteinen wird aber auch durch den Umstand um so wahrscheinlicher, als Ficinus (J. f. pr. Ch. 29, 491) in dem Ser-

pentin von Zöblitz, dem gewöhnlichen Begleiter des Chromeisenerzes, Vanadin fand.

In der neuesten Zeit ist das Vanadin ferner in verschiedenen Thonen entdeckt worden. Der Ursprung scheint hier, wie bei den vanadinhaltigen Eisensteinen wohl derselbe zu seyn. Zuerst fand es Deville in einem zwischen Arles und Toulon bei Baux vorkommenden eisenhaltigen Mineral, welches Dufrenoy zu den Gibbsiten rechnete (J. f. pr. Ch. 84, 255), darauf wies es Beauvallet im Thon von Gentilly bei Paris (J. f. pr. Ch. 84, 256) und Terreil in den Thonen von Dreux und Forges-les-Eaux bei Rouen nach (Chem. Centralbl. 1860, 896).

In ebenfalls nur sehr geringer Menge wurde das Vanadin in den untern Ablagerungen der Zechsteinformation, und zwar als ein Begleiter des Kupferschiefers angetroffen. Kersten fand es in den Kupferschlacken (besonders den blauen), sowohl von Sangerhausen, wie von der Friedrichshütte unweit Riechelsdorf, und wies es dann auch in den aus dem Kupferschiefer erhaltenen Schmelzproducten, nämlich im Kupferstein, Schwarzkupfer und Gaarkupfer, so wie in dem Kupferschiefer selbst nach (J. f. pr. Ch. 22, 381 und 24, 379).

Die Formation des Rothliegenden und Zechsteins tritt bekanntlich, ausser im nördlichen Deutschland, im südöstlichen Theile Rußlands, eine mächtige Fläche bildend, als das von Murchison sogenannte Perm'sche System auf. Hier hatte schon vor längerer Zeit Hefs ein Mineral angetroffen, das er Volborthit nannte, und welches im wesentlichen aus vanadinsaurem Kupferoxyd besteht. Schubert fand darauf im Jahre 1839 in den Erzen und Hüttenproducten des daselbst brechenden Kupfersandsteins Vanadin und erwähnte, aus einer Erzprobe bis 4 Proc. Vanadinsäure erhalten zu haben. Drei Jahre später theilte er mit, in einem Kupfersandstein, welcher bei 60facher Vergrößerung vanadinsaures Kupferoxyd erkennen liefs, 0,5 Proc. Vanadinsäure gefunden zu haben, während ihm das bei der Schmelzung der Perm'schen Erze erhaltene kupfer-

rige Roheisen einen Vanadiningehalt von nahe 2 Proc., und das mit diesem Eisen gleichzeitig erhaltene Schwarzkupfer etwa 1 Proc. Vanadin anzeigte (J. f. pr. Ch. 53, 90).

Jedenfalls muß das Vanadin als ein charakteristischer und nie fehlender Bestandtheil des Perm'schen Systems betrachtet werden, dessen Kupfererze von Volborthit durchsetzt sind, welcher nach einer Mittheilung Planers (N. Jahrb. f. Min. Geogn. Geol. u. Petrefactenk. 1850, 220) auch in sichtbaren Ablagerungen in einer keineswegs geringen Menge vorkommt.

Wöhler machte im Jahre 1841 auch auf die Anwesenheit des Vanadins im Uranpfecherz aufmerksam (Pogg. Ann. 54, 600). Er vermuthete, daß es darin als Schwefelvanadin enthalten sey. Nach Wöhler's Angabe prüfte Ficinus ein Uranpfecherz von unbekannter Fundstätte ebenfalls auf Vanadin und fand es darin (J. f. pr. Ch. 26, 35). Hier waren es besonders ziegelrothe, blättrige, starkglänzende Trümmer, welche, die neben der Pechblende liegenden serpentinähnlichen Saalbänder durchziehend, aus vanadinsaurem Kalk bestanden. Darauf theilte Kersten mit (J. f. pr. Ch. 29, 333), in dem hyacinthrothen Uranpfecherz von Johannegeorgenstadt in Sachsen, Vanadin gefunden zu haben.

Der Vanadiningehalt der Uranpfecherze erhielt für die Gewinnung des Vanadins eine größere Bedeutung, seit das Urangelb technische Anwendung fand, und die Darstellung desselben fabrikmäßig betrieben wird, worauf Gisecke (J. f. pr. Ch. 55, 445) eine Methode angab, nach welcher das Vanadin als Nebenproduct bei der Darstellung von Uranoxyd gewonnen werden kann, und Ritter von Hauer (J. f. pr. Ch. 69, 118) das Verfahren beschrieb, wonach Patera bei der Darstellung des Urangelbs aus den Joachimsthaler Uranerzen das Vanadin zu Gute macht.

Endlich muß noch das Vorkommen von Vanadin im Gelbbleierz genannt werden, dessen Wöhler (J. f. pr. Ch. 71, 447) Erwähnung gethan hat. Es ist in demselben, wie ich mich überzeugt habe, wenn auch nicht immer, so doch sehr häufig in geringer Menge als vanadinsaures Blei-

oxyd enthalten und kann dann zweckmäfsig bei der Darstellung der Molybdänsäure aus dem Molybdänbleierz als Nebenproduct gewonnen werden, da es sich durch verdünnte Salpetersäure leicht ausziehen läfst.

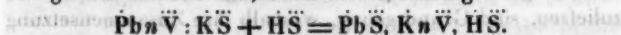
Aufser den hier aufgeführten Vorkommnissen des Vanadins als zufälliger Begleiter anderer Fossilien, wird es nur selten in der Natur als ein wesentlicher Bestandtheil von Mineralien angetroffen. Der Mangel einer scharfen Bestimmungsmethode für das Vanadin, sowie die Schwierigkeiten der Trennung desselben von andern Stoffen, verbunden mit der überaus grossen Spärlichkeit, in welcher diese so seltenen Mineralien vorkommen und deshalb Wiederholungen der Analysen aus Mangel an Material nicht zuliefen, sind Grund genug, weshalb ihre Zusammensetzung in vielen Fällen noch nicht als feststehend betrachtet werden darf.

Im Vanadinbleierz oder Vanadinit findet sich das Vanadin als drittel vanadinsaures Bleioxyd. Es ist angetroffen worden zu Zimapan in Mexico (Berzelius, Schweigg. 63, 26), am Berge Obir zu Windischkappel in Kärnthen (Canaval, N. Jahrb. f. Min. usw. 1857. 173; Rammelsberg, Pogg. Annalen 98, 249), zu Beresowsk im Ural (G. Rose, Pogg. Ann. 29, 455; Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie), zu Wicklow in Irland (Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie). Auch das Vanadinblei von Wanlockhead in Schottland, von dem wir noch keine quantitative Analyse besitzen, scheint identisch mit den Mineralien von vorbenannten Fundorten zu seyn, worauf seine Krystallgestalt als sechsseitige Säulen und das spec. Gewicht von 6,99 bis 7,23 hindeuten. (Johnston, Schweigg. J. 63, 119). Die beiden von Damour untersuchten Vanadinbleierze, nämlich eines von unbekanntem Fundort (J. f. pr. Ch. 11, 134) und der sogenannte Descloizit aus den La-Plata-Staaten (J. f. pr. Ch. 62, 246) schliessen sich dem Vanadinit ebenfalls an.

Einen rhombischen Vanadinit von Kappel in Kärnthen hat kürzlich Tschermak analysirt (Chem. Centralbl. 1862, 106).

Aus seinen Versuchen folgert er, daß das Mineral aus einfach vanadinsaurem Bleioxyd bestehe. Da aber diese Annahme auf einem augenscheinlichen Irrthum beruht, so glaube ich an dieser Stelle, auf die Details der Untersuchung näher eingehen zu dürfen.

Tschermak fand nämlich bei der qualitativen Prüfung des Minerals Vanadinsäure mit Bleioxyd, nebst einer Spur Zink und stellte hiernach die Formel $PbO + nVO_2$ auf. Zur Ermittlung des Coëfficienten n benutzte er das Verhalten der Verbindung gegen zweifach schwefelsaures Kali, wonach beim Zusammenschmelzen beider gegen ein Aequivalent Bleioxyd je ein Aequivalent Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden soll, nach der Gleichung:



Daß die Zersetzung nach diesem Schema nur für einen einzelnen Fall, in welchem der Factor n eine bestimmte Gröfse ausdrückt, geschehen kann, leuchtet ein, da einmal die Bildung des Bleisulfats stets stattfinden muß, und ferner für die Entstehung des vanadinsauren Kalis in jedem Falle, mag ein Atom Bleioxyd mit soviel Atomen Vanadinsäure verbunden gewesen seyn, als es wolle, dieselben Bedingungen auftreten, folglich unter allen Umständen ein Salz von ein und demselben Sättigungsgrad gebildet werden muß. Wenn also auf ein Aequivalent Bleioxyd ein Aequivalent Schwefelsäurehydrat entweicht, so setzt dies voraus, daß das Vanadinblei eine Verbindung von dem gleichen Sättigungsgrade, wie das entstehende vanadinsaure Kali sey. Wie aus meinen später anzuführenden Versuchen hervorgeht, besitzt die Vanadinsäure die Eigenthümlichkeit, in ihren bei Schmelzhitze gebildeten Salzen auf ein Atom der Säure drei Atome Basis zu sättigen, und wenn es daher überhaupt gestattet ist, aus dem Verluste der Schwefelsäure beim Schmelzen von zweifach schwefelsaurem Kali mit Vanadinblei, auf die Zusammensetzung des letztern einen Schluß zu machen, so muß es als drittel vanadinsaures Salz betrachtet werden.

Als eine fernere Stütze für seine Ansicht, das Mineral

sey einfach vanadinsaures Bleioxyd, führt Tschermak an, daß es 54,3 Proc. Bleioxyd enthalte, während die Rechnung 54,7 Proc. Bleioxyd ergebe. Diese Übereinstimmung muß indessen nur als reine Zufälligkeit betrachtet werden, und kann die Annahme, das Mineral als drittelvanadinsaures Salz zu betrachten, nicht widerlegen, da auch der Aräoxen und Eusynchit, wie ich gleich zeigen werde, bei demselben Bleigehalte dennoch drittelvanadinsäure Verbindungen sind.

Gemeinsam mit Bleioxyd und Zinkoxyd kommt die Vanadinsäure, und zwar wie soeben gesagt, auch als drittel-saures Salz im Aräoxen bei Dahn in der Rheinpfalz (v. Kobell, J. f. pr. Ch. 50, 496 und Bergemann in Rammelsb. Handb. d. Mineralchemie) und im Eusynchit zu Hofgrund bei Freiburg i. Br. vor.

Letzterer wurde von Fischer und Nessler beschrieben (Ber. über Verhandl. d. Gesellsch. f. Nat. Wiss. zu Freiburg, 1854, No. 3; S. 33; und N. Jahrb. f. Min. usw. 1855, 570) und besteht zu Folge einer Analyse von Nessler aus:

PbO 55,70

VO₂ 20,49

VO₃ 22,69

SiO₂ 0,94

Verlust 0,18

100,00

oder wenn man von der unwesentlichen, das Mineral begleitenden Kieselsäure absieht aus

PbO 56,33

VO₂ 20,73

VO₃ 22,94

100,00.

Da die Angabe Nesslers, daß das von ihm untersuchte Mineral Vanadinoxyd = VO₂ enthalte, unbegründet ist, hat Rammelberg aus dem angeführten Bleigehalte den Eusynchit in seinem Handbuche der Mineralchemie als einfach vanadinsaures Bleioxyd aufgenommen. Die Richtig-

keit dieser Annahme zu prüfen, habe ich das Mineral nochmals untersucht.

Der Eusynchit, welcher von Hofgrund in Baden stammte, und den ich aus den Mineralienhandlungen von Böhmer in Berlin und von Dr. Krantz in Bonn erhalten hatte, erschien im äußern Ansehen, in den physikalischen Eigenschaften und dem chemischen Verhalten sowohl untereinander, als auch mit dem von Fischer und Nefler beschriebenen Mineral identisch.

Er war von gelbrother Farbe und bildete um einen Kern von einer dünnen Quarzlage einen nur bis zu wenigen Millimetern dicken Ueberzug von traubigen, stalaktitischen Aggregaten, welche an manchen Stellen mit einem Anflug von Grünbleierz besetzt waren. Bruch fasrig und fettglänzend, Strich und Pulver blafs-gelb, Härte = 3,5, specifisches Gewicht = 5,27 bis 5,53. Vor dem Löthrohr und im chemischen Verhalten ist er den andern Bleivanadinaten gleich, zeigt aber außerdem die Reactionen des Zinks. In Salpetersäure löst er sich leicht mit brauner Farbe.

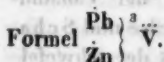
Die qualitative Prüfung ergab neben einer geringen Menge Quarz Vanadinsäure mit Bleioxyd und Zinkoxyd. Die quantitative Analyse wurde in folgender Art ausgeführt. Das gepulverte Mineral wurde mittelst Salpetersäure gelöst, von dem ungelöst gebliebenen Quarz abfiltrirt, darauf aus der Lösung mit Schwefelsäure nach vorangegangener Reduction der Vanadinsäure, oder mit Schwefelwasserstoff das Bleioxyd ausgefällt und als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, in dem vom Blei befreiten Filtrat das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt und als Zinkoxyd gewogen, worauf sich die Menge der Vanadinsäure aus dem Verlust ergab.

1. War von Böhmer in Berlin erhalten; das Blei war durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

2. Wurde von Dr. Krantz in Bonn bezogen; das Blei wurde mit Schwefelsäure ausgefällt.

	1.	2.
PbO	56,469	53,911
ZnO	16,782	21,414
VO ₃	23,546	19,164
SiO ₂	3,203	5,511
PO ₃	geringe	Spur
	100,00	100,00.

Der Eusynchit ist hiernach drittel vanadinsaures Blei-Zinkoxyd, in welchem das Bleioxyd und Zinkoxyd ungefähr zu gleichen Atomen enthalten sind, und hat also die



Die Abscheidung des Zinks von der Vanadinsäure bot viel Schwierigkeiten dar. Bei Versuchen, beide durch Schwefelammonium von einander zu trennen, fiel das Schwefelzink in Verbindung mit Schwefelvanadin nieder, woraus letzteres auch durch längeres Digeriren mit Schwefelammonium nicht in Lösung übergeführt werden kann. Nach manchen vergeblichen Versuchen erwies sich als die beste Trennungsmethode des Zinkoxydes von der Vanadinsäure das hier angewendete Verfahren, nämlich längeres Digeriren mit kohlensaurem Natron nach vorheriger Reduction der Vanadinsäure. Ist letztere nicht vollständig reducirt, so fällt ein Theil des Vanadins mit dem Zinkoxyd gemeinsam als ein dunkelgefärbter Niederschlag aus ¹⁾. Ist dieser Fall eingetreten, so muß der noch feuchte Niederschlag wiederum mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung mit einem Reductionsmittel, wie Oxalsäure, behandelt und darauf mit kohlensaurem Natron digerirt werden.

Der Dechenit von Niederschlettenbach in Rheinbayern, welcher von Bergemann (Pogg. Ann. 80, 393) als einfach vanadinsaures Bleioxyd beschrieben wurde, ist möglicherweise, wie der in seiner Nähe angetroffene Aräoxen,

1) Diese Erscheinung mag wohl die Ursache gewesen seyn, weshalb Nessler, welcher das Zink ganz übersehen hat, Vanadinoxyd in dem Mineral annahm.

ein drittel vanadinsaures Blei-Zinkoxyd, und der Zinkgehalt ist in ihm vielleicht, wie von Nefslér im Eusynchit, übersehen worden. Seine Zusammensetzung als einfach vanadinsaures Bleioxyd wäre insofern bemerkenswerth, als bisher keine andere Verbindung eines einfach vanadinsäuren Salzes in der Natur nachgewiesen worden ist. Das Zurtückhalten von Schwefelsäure in der geglühten Vanadinsäure, wie es Bergemann bei seinen Analysen bemerkte, ist jedenfalls verdächtig und scheint die Anwesenheit einer Basis in der Vanadinsäure anzuzeigen; denn nach andern Beobachtungen wird die Schwefelsäure aus der Vanadinsäure beim Glühen ausgetrieben, und Fritzsche und Schafarik bedienten sich sogar dieser Eigenschaft der schwefelsäuren Vanadinsäure zur Darstellung reiner Vanadinsäure.

Ein Vanadinblei, welches aus der Wheatley-Grube bei Phoenixville, Chester Co., Pa. stammte, ist von Smith untersucht worden (J. f. pr. Ch. 66, 433). Es bestand nach Abzug der mehrfachen, fremden Beimengungen aus basisch vanadinsäurem Bleioxyd.

Ein Vanadinkupferbleierz, welches sich im derben Buntbleierz der Mina grande in Chile fand, wurde von Domeyko beschrieben (Rammelsb. Handb. der Mineralchemie). Aus seinen Analysen geht hervor, daß die Vanadinsäure als basisches Salz an Bleioxyd und Kupferoxyd gebunden war; indessen läßt der Verlust von 12 Proc. bei diesen Analysen nicht eine Formel für das Mineral aufstellen.

Ueber ein Mineral, welches aus vanadinsäurem Kupferoxyd bestehend zwischen Miask und Katharinenburg gefunden wurde, machte Hefs Mittheilung (J. f. pr. Ch. 14, 52). Da jedoch eine Analyse von diesem Mineral, welchem der Namen Volborthit beigelegt wurde, nicht ausgeführt worden ist, und specifisches Gewicht und sonstige Eigenschaften mit dem von Credner als Kalkvolborthit untersuchten und bei Friedrichsrode am Thüringer Walde gefundenen Mineral (Pogg. Ann. 74, 546) gut übereinstimmen, so liegt wohl Grund vor, daß beide ein und dieselbe Spe-

ries, und zwar basisch vanadinsaures Kalk - Kupferoxyd seyen.

Endlich ist nach Teschenmacher in der Cliff-mine am Obernsee ein das gediegene Kupfer bekleidender Beschlag gefunden worden, welcher nach vorläufigen Versuchen aus Vanadinsäure bestehen soll. (N. Jahrb. f. Min. usw. 1854, S. 176 und 1856, S. 193).

Nachdem ich nun eine Zusammenstellung von dem Vorkommen des Vanadins in der Natur gegeben habe, werde ich zu meinen Untersuchungen übergehen.

Als Material der bei meinen Versuchen benutzten Vanadinsäure bediente ich mich des Brauneisensteins von Haverloh, der nach einem mit 400 Grm. der Substanz ausgeführten Vorversuch eine Ausbeute von 0,1 Proc. Vanadinsäure lieferte. Das Verfahren zur Darstellung der Vanadinsäure war folgendes:

Der feingepulverte Eisenstein wurde mit dem dritten Theile seines Gewichts an Chilisalpeter innig gemischt und einige Stunden der Rothgluth ausgesetzt. Die geglühte Masse bildet meistens noch ein loses Pulver; und nur an den Stellen, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, sind einzelne Partien zusammengesintert. Sie wird mit heissem Wasser ausgelaugt, bis die erneuten Auszüge keine, oder wenigstens eine nur sehr schwache Vanadinreaction mit ozonisirtem Aether anzeigen.

Gewöhnlich genügt ein einmaliges Glühen des Eisensteins mit Salpeter nicht, um das Vanadin gänzlich aufzuschliessen, weshalb dann eine Wiederholung dieses Verfahrens räthlich ist.

Die Auszüge werden soweit eingedampft, bis durch Ausscheidung von Kieselsäure oder Salzen ein Stossen eintritt. Nachdem die eingedampften Auszüge erkaltet sind, werden sie unter Umrühren mit Salpetersäure versetzt, so dass die Endreaction jedoch noch schwach alkalisch bleibt.

Es scheidet sich alsdann ein starker, weißer, voluminöser Niederschlag, bestehend aus Thonerde, Phosphaten und Kieselsäure, aus, welcher durch Filtration zu trennen ist.

Da er in Säuren leicht löslich ist, so muß der Zusatz der Salpetersäure so getroffen werden, daß bei zwar noch alkalischer Reaction der Flüssigkeit, das Filtrat dennoch auf erneuten Zusatz von Säure keinen Niederschlag mehr ausscheidet.

Das Filtrat wird darauf mit einer concentrirten Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuß versetzt, der entstandene Niederschlag nach einigem Stehen abfiltrirt und einige Male mit Wasser nachgewaschen.

Der noch feuchte Barytniederschlag wird mit concentrirter Schwefelsäure digerirt; dann verdünnt man mit Wasser und filtrirt ab. Da jedoch bei einmaliger Behandlung mit Schwefelsäure die Zersetzung des Niederschlags nur unvollkommen ist, und eine erhebliche Menge Vanadinsäure zurückgehalten wird, so muß diese Operation noch mehrmals wiederholt werden. Die hierbei theilweise eintretende Reduction der Vanadinsäure, welche sich durch die grüne Farbe der Lösung zu erkennen giebt, kann nicht vermieden werden, und scheint sogar für eine möglichst vollständige Extrahirung der Vanadinsäure von Vortheil zu seyn, weshalb man gut thut, eine geringe Menge eines Reduktionsmittels, wie Oxalsäure, zuzusetzen.

Die schwefelsaure Lösung, welche das Vanadin und außerdem das in dem Eisenstein vorhandene Chrom enthält, wird bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, um den größten Theil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure fortzutreiben. Die nach dem Erkalten fest gewordene Masse wird in Wasser gelöst und allmählich mit Ammoniak übersättigt. Dabei entsteht ein voluminöser, milchfarbiger Niederschlag, welcher durch Filtration von der schwarzgrünen Flüssigkeit zu trennen ist.

Diese enthält schwefelsaures und vanadinsaures Ammoniak und ist von einer geringen Menge eines durch partielle Reduction von Vanadinsäure entstandenen niedern Vanadinoxides dunkelgrün gefärbt. Aus ihr setzen sich gewöhnlich nach einiger Zeit blättrige, zuweilen sternförmig gruppirte Krystallflittern von rein metallischem Ansehen und

Silberglanz ab. Sie sind, wie die Analyse ergab, nichts Anderes als vanadinsaures Ammoniak $= \text{NH}_4\text{O} + \text{VO}_3$.

Der in der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak erzeugte Niederschlag von braungrauer, sich in's Grüne neigender Farbe enthält sämmtliches Chrom als Oxyd an Vanadinsäure gebunden und ausserdem eine noch ansehnliche Menge niederen Vanadinoxides. An der Luft, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, nimmt er durch Oxydation eine rein grüne Farbe an. Er wird zu wiederholten Malen mit Wasser, dem man von Zeit zu Zeit eine geringe Menge Ammoniak zusetzt, digerirt, bis sich sein Volumen nicht mehr vermindert, und er bei erneutem Digeriren mit ammoniakalischem Wasser nichts mehr abgiebt. Er besteht nun aus vanadinsaurem Chromoxyd, woraus die Vanadinsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Auslaugen erhalten werden kann.

Die grünen Lösungen, welche beim Übersättigen der schwefelsauren Vanadinsäurelösung mit Ammoniak, so wie beim Behandeln des Niederschlages mit ammoniakalischem Wasser erhalten wurden, werden gemeinsam unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak allmählich eingedampft, wobei sich die Flüssigkeit durch Oxydation entfärbt. Nachdem sich ihr Volumen durch Verdampfen stark vermindert; und sich schon ein grosser Theil des in Lösung gewesenen Salzes abgeschieden hat, lässt man erkalten, filtrirt und wäscht das auf dem Filter befindliche vanadinsäure Ammoniak mit einer concentrirten Chlorammoniumlösung nach.

Aus dem Filtrat kann auf dieselbe Weise nach abermaligem Eindampfen noch einiges vanadinsaures Ammoniak abgeschieden werden, worauf aus der Mutterlauge durch Schwefelammonium und darauf folgende Behandlung mit Schwefelsäure der grösste Theil der nun noch darin enthaltenen geringen Menge Vanadinsäure als Schwefelvanadin gefällt wird.

Die aus dem vanadinsauren Ammoniak durch anfangs gelindes, darauf verstärktes Erhitzen dargestellte Vanadinsäure bildete eine schon bei schwachem Glühen schmelzende

und nach dem Erkalten stark krystallinische Masse, in welcher die Anwesenheit fremdartiger Stoffe nicht erkannt werden konnte.

Kleine Mengen vanadinsauren Ammoniaks können ganz leicht in kurzer Zeit in Vanadinsäure umgewandelt werden. Wenn man dagegen mit größern Mengen operirt, so erfordert die Röstung des Ammoniaksalzes Vorsicht. Sie muß sehr langsam ausgeführt werden, und die Hitze nicht bis zum Schmelzpunkt der Vanadinsäure gesteigert werden, so lange noch Ammoniak entweicht. Andern Falls enthält die Vanadinsäure auch niederes Oxyd, das in der geschmolzenen Masse schwer oder nicht oxydirt werden kann.

Um über die Zusammensetzung der Vanadinsäure zum entscheidenden Resultat zu gelangen, wurde diese, wie es auch Berzelius gethan, im geschmolzenen und darauf fein gepulverten Zustand in Kugelhöhen von schwerschmelzbarem Glase erhitzt, während ein continuirlicher Strom trocknen Wasserstoffgases hindurchstrich. Die Hitze wurde allmählich bis zum Weichwerden des Glases gesteigert. Der Versuch wurde als beendet betrachtet, sobald bei wiederholter Wägung nach abermaligem Ueberleiten von Wasserstoffgas und Erhitzen des Vanadinsuboxydes keine Gewichtsänderung mehr eintrat. Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,4231 Grm Substanz hinterließen bei obiger Behandlung 0,3514 Grm Rückstand.

2. 0,1220 Grm. Vanadinsäure lieferten bei selbiger Behandlung 0,1015 Grm.

3. 0,12315 Grm. Vanadinsäure gaben ebenso 0,10250 Grm. Rückstand.

Es verloren also 100 Gewichtstheile Vanadinsäure in

1. 16,946 Gewichtstheile Sauerstoff

2. 16,803 " "

3. 16,768 " "

oder 100 Theile der durch Wasserstoffgas aus der Vanadinsäure reducirten Oxydationsstufe verlangen zur Bildung von Vanadinsäure in

sowie
Theil
stoff
dafs
welch
nur b
reduc
der
des A
Basis
von
von i
die V
ausse
U
zu b
eine
fand.
ductio
hat d
Analy
den v
Eine
weil
nöthig
den V
Oxyd
hinwe
Sauer
beit d
Vana
W
wasse
Pogg

1. 20,404 Theile Sauerstoff
2. 20,197 " "
3. 20,146 " "

Die Uebereinstimmung dieser Versuche unter einander, sowie mit denjenigen von Berzelius, nach welchen 100 Theile des niedern Oxydes sich mit 20,927 Theilen Sauerstoff zur Vanadinsäure vereinigen, bestätigen zur Genüge, daß Wasserstoff die Vanadinsäure bei einer Hitze, bei welcher schwerschmelzbares Glas weich zu werden anfängt, nur bis auf einen bestimmten, feststehenden Oxydationsgrad reducirt. Die Versuche von Berzelius zur Festsetzung der Constitution der Vanadinsäure und zur Bestimmung des Atomgewichts des Vanadins beruhen also auf richtiger Basis, und wenn Schafarik in seinen Versuchen ein hiervon abweichendes Resultat erhielt, so muß der Grund davon in der viel stärkern Hitze gesucht werden, welcher er die Vanadinsäure bei der Reduction durch Wasserstoffgas aussetzte.

Um die Menge des Sauerstoffs in dieser Oxydationsstufe zu bestimmen, leitete Berzelius über sie Chlor, wobei eine Umsetzung in Vanadinchlorid und Vanadinsäure stattfand. Letztere betrug ein Drittel der ursprünglich zur Reduction mit Wasserstoff angewandten Menge. Schafarik hat die Richtigkeit dieses Versuchs bestätigt und bei der Analyse des Vanadinchlorids Zahlen erhalten, welche mit den von Berzelius angegebenen Werthen übereinstimmen. Eine nochmalige Wiederholung dieser Versuche habe ich, weil über ihre Richtigkeit kein Zweifel besteht, nicht für nöthig befunden, zumal die von mir später zu beschreibenden Versuche, welche die Zusammensetzung der andern Oxydationsstufen des Vanadins betreffen, ebenfalls darauf hinweisen, daß die Vanadinsäure auf 1 Atom Metall 3 Atome Sauerstoff enthält. Ich werde mich deshalb in dieser Arbeit des von Berzelius ermittelten Atomgewichts für das Vanadin = 68,5 ($H = 1$ gesetzt) bedienen.

Wenn Vanadinsäure durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoffgas in Schwefelvanadin umgesetzt wird, so muß-

ten sich aus der Menge der angewandten Vanadinsäure, des resultirenden Schwefelvanadins und des in letzterm enthaltenen Schwefels ebenfalls Anhaltepunkte ergeben, aus welchen die atomistische Zusammensetzung der Vanadinsäure erkannt werden kann. Ich führe diese Methode nur aus dem Grunde hier an, weil es den Anschein gewinnen könnte, als ob man nach derselben die Constitution der Vanadinsäure leicht erfahren könne, denn zahlreiche, in dieser Richtung unternommene Versuche bewiesen ihre Unausführbarkeit. Schwefelwasserstoff setzt zwar in der Hitze die Vanadinsäure unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel in Schwefelvanadin um, aber derselbe Hitze-grad ist auch hinreichend, das gebildete Schwefelvanadin wieder theilweise zu zersetzen.

Obgleich nach den Untersuchungen von Berzelius über die Sättigungscapacität der Vanadinsäure, welche mit dem vanadinsauren Ammoniak und dem aus diesem und Chlorbaryum erhaltenen vanadinsauren Baryt angestellt wurden, sich für die neutralen Salze die Sauerstoffmenge in der Säure als das Dreifache derjenigen in der Basis ergab, so zeigen alle in der Natur bisjetzt gefundenen Vanadinate, mit Ausnahme des Dechenits, die sonderbare Erscheinung, daß in ihnen die Vanadinsäure mit einer verhältnißmäßig größern Menge Basis verbunden ist.

Für vanadinsaures Ammoniak, krystallisirt aus ammoniakalischer Lösung, fand ich aus dem Gewichte der Vanadinsäure, welche beim Glühen des unter 100° getrockneten Salzes erhalten wird, die Formel $\text{NH}_4\text{O} + \text{VO}_3$, was die frühern Versuche bestätigt. Dagegen gelangte ich zu einem andern Resultate, als ich die Sättigungscapacität der Vanadinsäure aus der Menge Kohlensäure zu bestimmen versuchte, welche ein gegebenes Gewicht Vanadinsäure in der Glühhitze aus kohlensaurem Natron austreibt.

Das kohlensaure Natron wurde im Platintiegel geschmolzen, über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen. Nachdem dann geschmolzene und pulverisirte Vanadinsäure hinzugewogen war, wurde der Tiegel wohlbedeckt mit sei-

nem Inhalt zuerst einige Zeit gelinde erhitzt, darauf starker Rothgluth ausgesetzt, worauf nach dem Erkalten über Schwefelsäure abermals sein Gewicht bestimmt wurde.

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------|
| 1. 0,2339 Grm. Vanadinsäure trieben | 0,1762 Grm. Kohlensäure aus. |
| 2. 0,1543 Grm. Vanadinsäure trieben | 0,1097 Grm. Kohlensäure aus. |
| 3. 0,1728 Grm. Vanadinsäure trieben | 0,1224 Grm. Kohlensäure aus. |
| 4. 0,1930 Grm. Vanadinsäure trieben | 0,1353 Grm. Kohlensäure aus. |

Hiernach berechnet sich in den einzelnen Versuchen das Atomverhältniß der Vanadinsäure zur Kohlensäure:

	VO ₃	CO ₂
1.	1	: 3,17
2.	1	: 2,99
3.	1	: 2,98
4.	1	: 2,95

Mittel $\text{VO}_3 : \text{CO}_2 = 1 : 3,02$

Es folgt also, daß ein Atomgewicht Vanadinsäure mit drei Atomgewichten Kohlensäure aequivalent ist, oder mit andern Worten, daß die in der Glühhitze entstandenen normalen Salze der Vanadinsäure nach dem allgemeinen Ausdruck R_3V zusammengesetzt sind.

Die Eigenschaft der Vanadinsäure, in ihren bei Glühhitze entstandenen Salzen die dreifache Sättigungscapacität von den auf nassem Wege hervorgebrachten zu besitzen, ist jedenfalls merkwürdig und scheint einen Fingerzeig für die Bildungsweise des wohlkrystallisirten Vanadinitz abzugeben.

Die Vanadinsäure hat vor den niedern Oxyden des Vanadins den Vortheil voraus, daß sie im isolirten Zustand erhalten werden kann, wogegen die Darstellung der letztern wegen ihrer überaus leichten Oxydirbarkeit im freien Zustande zur Unmöglichkeit wird. Die Gewichtsanalyse liefs aus diesem Grunde wenig Aufschluß über die Zusam-

mensetzung der Oxydationsstufen des Vanadins erwarten; wohl aber konnte ich hoffen, daß die in den letzten Jahren so vervollkommnete Maafsanalyse im Stande seyn würde diese Fragen in befriedigender Weise zu lösen.

Schon Berzelius machte die Beobachtung, daß eine Mischung von Vanadinsäure und Chlorwasserstoffsäure beim Kochen Chlor entwickelt und das Vermögen besitzt, Gold zu lösen. Bunsen führte deshalb bei Beschreibung seiner iodometrischen Methode die Vanadinsäure unter der zahlreichen Reihe der sauerstoffabgebenden und dieser Bestimmungsmethode fähigen Körper auf. Die Anwendung dieses Verfahrens ist indessen auf die Vanadinsäure nie ausgedehnt worden, obgleich ihr Gelingen dem noch gänzlichen Mangel einer exacten Bestimmungsmethode für das Vanadin abgeholfen haben würde.

Wenn Vanadinsäure mit Chlorwasserstoffsäure unter Abgabe von Chlor digerirt wird, so entsteht eine grüne Lösung. Allgemein hat man die grüngefärbten Vanadinlösungen als eine variable Mischung von Vanadinsäure mit Vanadinoxid = VO_2 betrachtet. Es kann jedoch aus mehreren Umständen geschlossen werden, daß diese Annahme nicht immer richtig ist, sondern daß in den grünen Lösungen ein besonderes, intermediäres Oxyd enthalten sey. Sie entstehen nicht nur bei der Behandlung von Vanadinsäure mit Chlorwasserstoff, sondern bilden sich auch allmählich durch freiwillige Reduction einer verdünnten schwefelsauren Vanadinsäurelösung an der Luft, durch Einleiten salpetriger Säure in eine saure Lösung der Vanadinsäure, sowie durch Oxydation einer verdünnten und möglichst neutralen Lösung des blauen schwefelsauren Vanadinoxides. Entscheidender aber ist für diese Ansicht noch der Umstand, daß eine schwefelsaure Vanadinsäurelösung durch Wasserstoff im *Status nascens* nur zur grüngefärbten Lösung reducirt wird. Enthielte diese noch Vanadinsäure, so müßte sie durch den Wasserstoff reducirt werden, und die Endreaction würde eine blaue Lösung darstellen.

Um den Grad der Oxydation in den grünen Lösungen

des Vanadins zu erfahren, wurden deshalb iodometrische Versuche angestellt. Die geschmolzene und darauf fein gepulverte Vanadinsäure wurde mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure im Mohr'schen Chlorabsorptionsapparat (Mohr. Lehrb. d. Titrimethode I. Aufl. I, p. 313) längere Zeit hindurch gekocht, wobei das sich entwickelnde Chlor in eine Lösung von arsenigeurem Natron geleitet wurde. Alsdann wurde die Menge der nicht oxydirten arsenigen Säure mit einer Iodlösung von bekanntem Titer bestimmt. Es konnten hierbei jedoch keine übereinstimmenden Zahlen in den einzelnen Versuchen erzielt werden, und die Methode erwies sich demnach für die Vanadinsäure als unanwendbar.

Ebenso ungünstig fiel das Resultat aus, welches durch längeres Erhitzen von abgewogenen Mengen Vanadinsäure und Goldblech mit Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Gefäßen erhalten wurde; denn die Zahlen, welche aus der in Lösung übergegangenen Menge Gold erhalten wurden, deuteten darauf hin, daß die Vanadinsäure nur sehr unvollständig reducirt seyn könne. Die Unanwendbarkeit dieser Methode, sowie des vorhin erwähnten Titirverfahrens scheint ihren Grund in der sehr langsamen Wirkung der Chlorwasserstoffsäure zu haben.

Die Reduction der Vanadinsäure zum Oxyde der grünen Lösung wird jedoch leicht und vollständig durch Wasserstoff im Entstehungsmoment bewirkt. Andererseits werden die Lösungen aller niedern Oxydationsstufen des Vanadins durch übermangansaures Kali zu Vanadinsäure oxydirt. Auf diesen Thatsachen beruht ein Verfahren, mittelst dessen man den Oxydationsgrad des Vanadins in den grünen Lösungen finden kann; aber auch allgemeiner gründet sich hierauf eine Methode, vermöge welcher man das Vanadin in Analysen leicht bestimmen kann.

Die Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung des in Rede stehenden Oxydes, geschahen in dieser Art: Eine abgewogene Menge Vanadinsäure wurde in Schwefelsäure gelöst, und darauf zur Lösung Wasser und Zink hinzuge-

gehen. Sobald die Wasserstoffgasentwicklung lange genug gewährt hatte, und das Zink ganz aufgelöst war, wurde mit einer Lösung von übermangansaurem Kali titirt. Die Einwirkung desselben ist anfangs sehr kräftig, indem es sich augenblicklich entfärbt und die grüne Farbe der Vanadinoxidlösung abschwächt. Gegen Ende ist die Reaction weniger stark und erfordert eine gewisse Zeitdauer. Der Versuch ist als beendigt anzusehen, sobald auf einen weitem geringen Zusatz von Chamäleon die rothe Farbe nach Verlauf von einigen Minuten nicht mehr verschwindet. Ein Gehalt von Chlorkalium im Chamäleon ist schädlich, weil es sehr leicht eine Entwicklung von Chlor zur Folge hat.

1. 0,49395 Grm. Vanadinsäure, auf vorbeschriebene Weise reducirt, brauchten 269^{cc} Chamäleon, welche nach dem Tagestiter auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak bezogen, 0,064829 Grm. oder 13,125 Proc. Sauerstoff entsprechen.

2. 0,1302 Grm. durch Wasserstoff im Entstehungsmoment reducirte Vanadinsäure erforderten 71,7^{cc} Chamäleon welche nach dessen Titer 0,0172797 Grm. oder 13,272 Proc. Sauerstoff gleich waren.

3. 0,1508 Grm. in derselben Art reducirter Vanadinsäure brauchten 67,7^{cc} Chamäleon, entsprechend 0,019314 Grm. oder 12,808 Proc. Sauerstoff.

4. 0,1497 Grm. Vanadinsäure, mit Zink und Schwefelsäure reducirt, brauchten 70,8^{cc} Chamäleon, welche 0,020198 Grm. oder 13,493 Proc. Sauerstoff aequivalent sind.

5. 0,1376 Grm. Vanadinsäure, reducirt wie vorhin, verbrauchten 59,9^{cc} Chamäleon, welche 0,017664 Grm. oder 12,837 Proc. Sauerstoff entsprechen.

Hiernach hatte ein Atom oder 92,5 Gewichtstheile Vanadinsäure bei der Reduction an Sauerstoff verloren in:

1. 12,1406 Gewichtstheile Sauerstoff.

2. 12,2566 " "

3. 11,8474 " "

4. 12,4810 " "

5. 11,8742 " "

Mittel: 12,1199

Oder das Atomgewichtsverhältniß der Vanadinsäure zum Sauerstoff beträgt in:



$$1. \quad 1 : 1,5176$$

$$2. \quad 1 : 1,5321$$

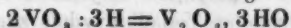
$$3. \quad 1 : 1,4935$$

$$4. \quad 1 : 1,5601$$

$$5. \quad 1 : 1,4968$$

$$\text{Mittel:} = 1 : 1,5200$$

Es hat also die Vanadinsäure 1,5 Atomgewichte Sauerstoff verloren. Die Reduction durch nascirenden Wasserstoff geschieht dann nach der Gleichung:



und die entstandene Oxydationsstufe ist ein Sesquioxyd.

Da die Menge des Sauerstoffs in demjenigen Vanadinoxyde, welches in den blauen Lösungen enthalten ist, eine geringere, als diejenige im Vanadinoxyde der grünen Lösungen ist, so folgt schon hieraus, daß die von Berzelius für das erstere angenommene Formel VO_2 nicht richtig seyn kann.

Ich werde im Folgenden nach Analogie für die Nomenclatur anderer Grundstoffe, welche mehrere elektropositive Oxyde bilden, das Sesquioxyd des Vanadins kurzweg Vanadinoxyd nennen, während ich das niedere und von Berzelius Vanadinoxyd genannte Oxyd als Vanadinoxydul bezeichnen werde.

Der Grund, weshalb Berzelius für das Vanadinoxydul die Formel VO_2 aufstellte, beruht auf einer Analyse des schwefelsauren Salzes. Er bestimmte darin die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt und das Vanadin durch Glühen des Salzes als Vanadinsäure. Das Salz enthält aber außerdem Krystallwasser, und so konnte aus den beiden Versuchszahlen keine Formel für dasselbe aufgestellt werden; denn zwei andere Factoren, nämlich die Menge des Wassers und des Sauerstoffs im Vanadinoxydul waren unbekannt. Berzelius machte deshalb die Annahme, daß der Sauerstoffgehalt in der Säure das Dreifache von dem

in der Basis sey, wie es neutrale schwefelsaure Salze zeigen. Diese Hypothese ist jedoch nicht gerechtfertigt, weil das Salz aus saurer Lösung entstanden war, und somit ein saures Salz gebildet seyn konnte, in dem der Sauerstoff von Säure zu Basis sich nicht wie 3:1 verhält.

Als fernere Bestätigung für die Zusammensetzung des Vanadinoxyduls fällt es Berzelius aus dem schwefelsauren Salz mit kohlensaurem Natron, trocknete es, befreite es durch Glühen im luftleeren Raum von Wasser und setzte es dann in der Hitze einem Strom von Wasserstoffgas aus. Es leuchtet ein, daß der hierbei entstandene Gewichtsverlust einer partiellen Oxydation des sehr begierig sauerstoffaufnehmenden Vanadinoxyduls zugeschrieben werden kann, da völliger Luftabschluß wohl schwerlich bei der Darstellung des Vanadinoxyduls zu erzielen seyn möchte. Uebrigens muß ich erwähnen, daß das Vanadinoxydul durch kohlensaures Natron garnicht ausgefällt werden kann.

Als das beste Verfahren, nach welchem die Zusammensetzung des Vanadinoxyduls ermittelt werden kann, stellte sich dessen Oxydirbarkeit durch übermangansaures Kali heraus. Eine abgewogene Menge Vanadinsäure wurde in Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sich dessen Vorwalten durch den Geruch deutlich bemerkbar machte. Die blaue Lösung der nun reducirten Vanadinsäure wurde darauf so lange erhitzt, bis ein mit Bleizuckerlösung getränkter Streifen Fließpapier von dem aufsteigenden Dampf nicht mehr gebräunt wurde. Alsdann wurde mit einer Chamäleonlösung auf gewöhnliche Weise titirt.

1. 0,1920 Grm. Vanadinsäure erforderten nach dieser Behandlung 31^{cc} Chamäleon, entsprechend 0,031957 Grm. oder 16,644 Proc. Sauerstoff.

2. 0,0723 Grm. auf dieselbe Weise reducirter Vanadinsäure brauchten 12,2^{cc} Chamäleon = 0,012576 Grm. oder 17,395 Proc. Sauerstoff.

3. 0,1115 Grm. Vanadinsäuren, reducirt wie vorhin, brauchten 18,2^{cc} Chamäleon, welche 0,018764 Grm. oder 16,828 Proc. Sauerstoff entsprechen.

Nach diesen Versuchen verlor ein Atom oder 92,5 Gewichtstheile Vanadinsäure bei der Reduction in

1. 15,39575 Gewichtstheile Sauerstoff.
2. 16,09013 " " "
3. 15,56630 " " "

Mittel: 15,68406

Oder nach den Atomgewichtszahlen berechnet, war das Verhältnifs von Vanadinsäure zum Sauerstoff in

$\text{VO}_3 : \text{O}$

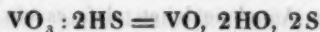
1. 1 : 1,9245

2. 1 : 2,0113

3. 1 : 1,9458

Mittel = 1 : 1,9605

Hieraus ergibt sich der Schlufs, dafs die Vanadinsäure bei der Reduction zum Vanadinoxydul zwei Atome Sauerstoff abgibt. Die hierbei statthabende Zersetzung geht nach der Gleichung



vor sich, und das gebildete Vanadinoxydul ist ein Monoxd.

Das von Berzelius untersuchte schwefelsaure Vanadinoxyd $= \text{V}\ddot{\text{S}}_2 + 4\text{H}$ ist deshalb als zweifach schwefelsaures Vanadinoxydul zu betrachten und mufs nach den Versuchszahlen von Berzelius die Formel $\text{V}\ddot{\text{S}}_2 + 5\text{H}$ erhalten, welche verlangt:

	berechnet		gefunden
VO	76,5	37,97	37,458
2SO ₃	80,0	39,70	40,516
5HO	45,0	22,33	22,036
	201,5	100,00	100,000.

Als Resultat dieser Untersuchungen läfst sich mit Sicherheit das Vorhandensein dreier Oxydationsstufen des Vanadins feststellen, nämlich eines Monoxydes, eines Sesquioxides und eines Trioxydes. Eine andere Frage ist es, ob dieses die einzigen Verbindungen sind, welche das Vanadin mit dem Sauerstoff einzugehen fähig ist? Hierauf kann

wohl mit ziemlicher Gewissheit eine verneinende Antwort erfolgen, denn die Mittheilungen von Barreswil (*Compt. rend. T. 16 p. 1085* und *Pogg. Ann. 59, 623*) und von Werther (*J. f. pr. Ch. 83, 195*) sind schon hinreichend, um die Annahme einer ferneren Oxydationsstufe, der Uebervanadinsäure, als gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

Schliesslich will ich noch eine allgemeine Charakteristik von den drei Oxyden des Vanadins entwerfen.

Das Vanadinoxydul VO ist sowohl identisch mit dem Vanadinsuboxyd Berzelius', als auch mit dessen Vanadin-oxyd. Auf trockenem Wege wird es am besten durch Glühen von Vanadinsäure in einem Wasserstoffstrom erhalten. Es stellt dann eine moorschwarze Masse dar, die bei Luftabschluss unschmelzbar ist, bei Luftzutritt dagegen allmählich durch Oxydation zu Vanadinsäure schmilzt. Säuren lösen es, mit Ausnahme der Salpetersäure, nicht merklich. Diese Indifferenz zu Säuren kann nicht befremden und keineswegs zu der Annahme leiten, dass es ein Suboxyd sey, wenn man bedenkt, dass auch basische Oxyde anderer Metalle nach dem Glühen schwer, oder gar nicht von Säuren angegriffen werden.

Wenn man vanadinsaures Ammoniak mit Chlornatrium innig gemischt im bedeckten Tiegel schmilzt, so bildet sich ebenfalls Vanadinoxydul. Aber es befindet sich dann in einem viel leichter oxydirbaren Zustand, wird von Säuren und in geringer Menge sogar von Wasser gelöst. Die dunkelstahlblaue Schmelze setzt nach der Behandlung mit Wasser das Vanadinoxydul als schweres, schwarzes Pulver ab. Beim Ausstüßen färbt sich das Waschwasser um so deutlicher, je geringer sein Gehalt an Chlornatrium wird und geht durch Oxydation von der blauen durch die grüne in eine braungelbe Farbe über. Auf nassem Wege lässt sich das Vanadinoxydul nicht gut erhalten, denn es oxydirt sich mit grosser Leichtigkeit, wenn es aus seinen Lösungen mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Die Vanadinoxydulsalze besitzen eine rein azurblaue Farbe (vom Ansehn des schwefelsauren Kupferoxydes); die neutralen sind merklich dunk-

ler gefärbt, als die sauren. Sie sind in Wasser löslich, krystallisiren schwer, oder trocknen zu gummiartigen Massen ein. Ihre Lösungen, besonders wenn sie nicht stark sauer sind, oxydiren sich an der Luft mehr oder minder schnell; in saurer oder neutraler Lösung schreitet die Oxydation des Vanadinoxyduls bis zum Oxyd, in alkalischer Lösung bis zur Säure. Man erhält die Vanadinoxydulsalze aus den sauren Lösungen der Vanadinsäure oder des Vanadinoxyds durch Reduction mit Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür Oxalsäure, Zucker usw. Die allgemeinen Reactionen, welche sie zeigen, sind bei der großen Wandelbarkeit der erhaltenen Niederschläge trügerisch. Fixe Alkalien geben einen schwachen braungrauen Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich cafébraun; Ammoniak fällt das Vanadinoxydul vollständig, es erzeugt im ersten Augenblick einen grauen Niederschlag, der sehr bald an Volumen schwindet und Rostfarbe annimmt. Kohlensaures Natron wirkt verschieden, je nachdem die Lösungen concentrirter oder verdünnter sind. Operirt man mit möglichst starken Flüssigkeiten, so erhält man eine dunkelbraune, klare Lösung deren Farbe durch Erhitzen an Intensität zunimmt. Diese Reaction ist empfindlich genug, um auch noch sehr geringe Mengen von Vanadin erkennen zu lassen; Bedient man sich aber schwächerer Lösungen, so tritt bei vorsichtigem Zusatz von kohlensaurem Natron zur Vanadinoxydul-lösung ein hellbläulicher Niederschlag ein, der sich auf einen größern Zusatz von kohlensaurem Natron wieder löst und beim Stehen allmählich, beim Erwärmen schnell die braune Lösung liefert. Schwefelammonium erzeugt einen misfarbigen, braungrauen Niederschlag und die überstehende, vanadinhaltige Flüssigkeit ist braun gefärbt. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium geben grüngelbe Niederschläge.

Das Vanadinoxyd V_2O_3 ist bis jetzt nur in Lösung bekannt. Dieselbe besitzt eine unreine, dunkelgrüne Farbe. Die Salze krystallisiren nicht, oder, wie es scheint, nur sehr schwer. Die wenigen Versuche, welche ich mit zwar nur geringen Mengen gemacht habe, führten zu keinem posi-

ven Resultat. An der Luft halten sich die sauren Lösungen des Vanadinoxys ganz beständig. Die Vanadinoxydullösungen gehen durch Oxydation an der Luft allmählich in Vanadinoxydösungen über. Man erhält sie leicht durch Wasserstoff im Entstehungsmoment aus den sauren Lösungen der Vanadinsäure. Die alkalisch gemachten Vanadinoxydösungen oxydiren sich zu vanadinsaurem Salz. Aus diesem Grunde bieten die allgemeinen Reactionen, wie bei den Oxydulsalzen, eine große Veränderlichkeit dar, welche leicht zu unrichtigen Beobachtungen lenken kann. Fixe Alkalien fällen das Vanadinoxyd aus feinen Lösungen mit braungrauer Farbe, wogegen Ammoniak einen bräunlich-schwarzen Niederschlag erzeugt. Kohlensaures Natron giebt ebenfalls einen braunschwarzen Niederschlag. Mit Schwefelammonium erhält man eine braune Lösung neben einem schwarzen Niederschlage. Ferrocyankalium und Ferridcyankalium erzeugen blaugrüne Fällungen.

Die grünen Vanadinlösungen, welche aus der Vanadinsäure durch Reduction mit Chlorwasserstoff oder den niedern Oxydationsstufen des Stickstoffs entstehen, stimmen mit den hier mitgetheilten Reactionen nicht überein, welche sich auf eine schwefelsaure Vanadinoxydulösung beziehen, die sich aus möglichst neutralem schwefelsaurem Vanadinoxydul durch Oxydation an der Luft bei monatelangem Stehen gebildet hatte. Ich bin nicht im Stande anzugeben ob ihnen ein besonderes Oxyd des Vanadins zu Grunde liegt, oder ob sie ebenfalls Vanadinoxyd enthalten, und die Verschiedenheit in ihrem Verhalten zu Reagentien nur auf der Anwesenheit von Vanadinoxydul oder Vanadinsäure beruht.

Die Vanadinsäure VO_3 bildet sich stets aus den niedern Oxyden des Vanadins durch Oxydation an der Luft, wenn sie für sich geglüht werden, oder sich in alkalischer Lösung befinden. In saurer Lösung bewirkt nur übermangansaures Kali die Oxydation der niedern Oxyde zur Säure. Mit Wasser bildet sie nach Fritzsche ein Hydrat. Mit Basen verbindet sie sich zu mehreren Reihen von Salzen, von

denen bis jetzt auf nassem Wege die neutralen $= \dot{R} \ddot{V}$, die zweifachsauren $= \dot{R} \ddot{V}_2$, die $\frac{2}{3}$ sauren $= \dot{R}_2 \ddot{V}_3$ (oder vielleicht $= \dot{R} \ddot{V} + 2 \dot{R} \ddot{V}_2$) und die dreifachsauren $= \dot{R} \ddot{V}_3$, und auf trockenem Wege die drittelsauren Salze $= \dot{R}_3 \ddot{V}$ bekannt sind. Gegen Säuren verhält sich die Vanadinsäure wie eine Basis und bildet mit ihnen theils krystallisirende Salze. Die neutralen vanadinsauren Salze sind weiß oder gelb; ein Unterschied, der in verschiedenen Modificationen der Säure bedingt ist. Die sauren Salze besitzen eine gelbrothe Farbe. Die allgemeinen Reactionen, welche die neutralen Salze zeigen, sind folgende: Mit Säuren versetzt, färben sie sich gelb oder roth. Salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Chlorbaryum und essigsaures Bleioxyd erzeugen weiße oder gelbe, in Säuren leicht lösliche Niederschläge. Schwefelammonium giebt eine klare, braune Lösung, woraus Säuren schwarzbraunes Schwefelvanadin fallen. Ferrocyankalium giebt einen gelben, gelatinösen Niederschlag. Ferridcyankalium ist ohne Einwirkung. In saurer Lösung werden sie durch sauerstoffentziehende Mittel leicht zu grünen oder blauen Flüssigkeiten reducirt, durch ozonisirende dagegen zu intensiv blutrothen Flüssigkeiten oxydirt.

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben über die chemische Beschaffenheit des Vanadins manche Aufklärung gegeben; sie haben aber noch sehr viel übrig gelassen, die Natur des Vanadins in einer Weise zu beleuchten, wie es wohl erwünscht wäre. Bei der gegenwärtigen, noch so geringen Kenntniß dieses Metalles schon wissenschaftliche Speculationen zu machen, und es in engere Beziehung zu andern Stoffen bringen zu wollen, halte ich für verfrüht, und sehr gewagt, da der Gesichtspunkt, aus dem man bis jetzt das Vanadin in's Auge fassen kann, zu beschränkt und zu exclusiv ist.

III. Ueber die Untersuchung plan-paralleler Platten; von August Kundt.

Bei der vielfachen Anwendung die plan-parallele Glas- oder Krystallplatten bei physikalischen Untersuchungen finden, muß sich der Beobachter oft selbst von der Güte der Platten überzeugen, und nöthigenfalls den Neigungswinkel der Seiten derselben bestimmen. Die Methode, deren man sich hierzu bei der Untersuchung der Sextantenspiegel ¹⁾ und der Sonnenblendgläser bedient, wird für beliebige Platten schwer oder gar nicht anwendbar seyn. Das von Hrn. Oertling angegebene Verfahren und das von ihm zur Untersuchung plan-paralleler Gläser ausgeführte Instrument ²⁾ erfreuen sich freilich einer Vollkommenheit, die Nichts zu wünschen läßt, aber nur in den wenigsten Fällen dürfte das Oertling'sche Instrument zu Gebote stehen, in vielen Fällen würde aber eine Untersuchung mit demselben für den Zweck, den man im Auge hat, zu mühsam und zeitraubend seyn.

Das im Folgenden angegebene Verfahren ist seinem Wesen nach nicht neu, da es sich auf die Betrachtung der an der Vorder- und Rückseite der Platte reflectirten Bilder gründet, aber die hier gegebene Anordnung desselben hat sich mir in vielen Fällen als ganz außerordentlich practisch bewiesen, da gerade diese Anordnung erlaubt, demselben, ohne die Untersuchung zu compliciren, eine bedeutende Schärfe zu ertheilen. Ich erlaube mir daher das Verfahren mitzutheilen und zugleich wenigstens die Formeln für die Bestimmung des etwaigen Neigungswinkels der Platte anzugeben.

Sendet ein leuchtender Punkt seine Strahlen unter möglichst großem Einfallswinkel auf eine durchsichtige Platte, so wird ein Auge, welches sich in der Richtung des reflec-

1) Brünnow: Sphärische Astronomie S 531.

2) Diese Annal. Bd. 59.

tirten Strahls befindet, nicht nur ein Spiegelbild, sondern eine Anzahl derselben sehen, oft 10 bis 12, die von der wiederholten Reflection an der Vorder- und Rückseite der Platte herrühren. Die Anzahl der Bilder und ihre Entfernung von einander hängen vom Einfallswinkel, der Absorption, der Gröfse und der Dicke der Platte ab.

Ist nun die Platte genau plan-parallel, so werden die Bilder, wenn man den leuchtenden Punkt von derselben entfernt, jedoch ohne den Einfallswinkel zu ändern, einander näher rücken, und wenn der leuchtende Punkt in die Unendlichkeit gekommen ist, sich so decken, dafs man nur ein Spiegelbild sieht. Dabei sind immer die Reflectionswinkel der einzelnen Bilder an der Vorderfläche der Platte ¹⁾ dem Einfallswinkel gleich.

Sind dagegen die Seiten der Platte zwar eben, machen sie aber einen kleinen Winkel mit einander, so werden die Reflectionswinkel der Spiegelbilder an der Vorderfläche weder dem Einfallswinkel, noch auch unter einander gleich seyn. Es wird, was Oertling für das erste und zweite Bild zeigt, allgemein gelten. Kehrt die Platte dem leuchtenden Punkt ihre dickere Seite zu, so werden die Reflectionswinkel an der Vorderfläche mit der Reihe der Spiegelbilder an Gröfse abnehmen, dagegen zunehmen, wenn die Platte dem Object ihre spitze Seite zuwendet. Daraus folgt nun unmittelbar, dafs für ein dicht vor der Platte befindliches Auge, beim Entfernen des Objects unter demselben Einfallswinkel, die ganze Reihe der Spiegelbilder auseinander rückt, dagegen im zweiten Fall zusammenrückt bis sich alle decken, und dafs dann alle Bilder auf der andern Seite des ersten wieder hervortreten und nun auseinander gehen.

Man wird sich die Lage der Bilder in jedem Falle leicht durch eine Figur anschaulich machen können, man kann sich aber auch durch Rechnung von der Richtigkeit der

1) Die Winkel, die die an der Rückseite reflectirten Strahlen bei ihrem Austritt an der Vorderfläche mit dem Loth auf dieser Fläche machen, sind als »Reflectionswinkel an der Vorderfläche« bezeichnet.

Betrachtung überzeugen. Dabei wird im Folgenden der Einfachheit wegen immer angenommen, daß die Reflection in der Richtung des Neigungswinkels der Platte erfolge, also senkrecht auf der Durchschnittslinie der verlängert gedachten Seitenflächen. Diese Richtung wird auf der Platte leicht dadurch gefunden, daß in ihr das Maximum der Abstände der Spiegelbilder von einander stattfinden muß.

Betrachtet man nur die beiden ersten Bilder und bezeichnet dann P den Einfallswinkel des Strahles vom leuchtenden Punkt, p den zugehörigen Brechungswinkel, Q den Reflectionswinkel des zweiten Bildes an der Vorderfläche q' den zugehörigen Brechungswinkel, δ den Neigungswinkel der Seiten der Platte, endlich r den Winkel, den der einmal gebrochene Strahl mit der Rückseite der Platte macht, so ist, wenn die dickere Seite dem Object zugewendet ist:

$$p + r = 90^\circ + \delta$$

$$q + r = 90^\circ - \delta$$

$$q = p - 2\delta$$

Es ist aber auch

$$\sin P : \sin p = \sin Q : \sin q$$

also

$$\sin Q = \frac{\sin P \sin(p + 2\delta)}{\sin p}.$$

Mithin $Q < P$, das heißt, der Reflectionswinkel des zweiten Bildes an der Vorderfläche kleiner als der Einfallswinkel, also auch kleiner als der Reflectionswinkel des ersten, wie oben angegeben.

Bezeichnet man für die zweite Lage der Platte dieselben Größen mit gestrichelten Buchstaben, so ist:

$$p' + r' = 90^\circ - \delta$$

$$q' + r' = 90^\circ + \delta$$

und analog wie im Vorigen

$$\sin Q' = \frac{\sin P' \sin(p' + 2\delta)}{\sin p'}$$

also hier $Q' > P'$ was oben behauptet wurde.

Für die folgenden Bilder kann man ganz ebenso verfahren; für das dritte tritt an die Stelle von P und P' einfach Q und Q' usw.

Will man nun eine plan-parallele Platte untersuchen, so stelle man dieselbe auf einem Tisch vertical auf, oft aber genügt es auch schon sie einfach in der Hand zu halten. In einer angemessenen Entfernung stelle man ein Licht so auf, dafs man, wenn man das Auge dicht an die Platte bringt, eine Reihe möglichst getrennt liegender Bilder der Flamme sieht. Statt nun aber durch Entfernen der Flamme von der Platte diese zu untersuchen, kehre man, wenn nicht sogleich die Lage der Bilder ergibt, dafs kein Parallelismus vorhanden, indem dieselben zwischen das erste und die Platte fallen, also bereits durch den Kreuzungspunkt gegangen sind, die Platte um, so dafs die Kante die vorher dem Auge zunächst lag, nun der Flamme am nächsten liegt.

Befinden sich die Bilder dann noch in derselben Lage und Entfernung, so ist die Platte plan-parallel, hat sich aber die Lage oder nur die Distanz der Bilder von einander geändert, so machen die Flächen einen Winkel mit einander, und nach welcher Richtung sie convergiren, ist nach dem Obigen leicht zu entscheiden.

Der Versuch erfordert nur einen Augenblick, und doch giebt er, richtig angestellt, noch die kleinsten Abweichungen vom Parallelismus mit grofser Schärfe an.

Sind die Flächen der Platte nicht vollkommen eben, so wird auch in einer Richtung auf denselben, z. B. der Richtung des Neigungswinkels, nicht die Lage und Entfernung der Spiegelbilder von einander überall gleich seyn, auch wenn die Platte in derselben Lage bleibt; so dafs, indem man den leuchtenden Punkt sich nach einander auf verschiedenen Stellen derselben Linie der Platte spiegeln läfst, man aus der Constanz oder Veränderlichkeit der Lage der Bilder zu einander auf die Ebenheit oder Unebenheit der Platte schliessen kann. Handelt es sich nicht blofs darum, zu untersuchen ob eine Platte plan-parallel ist oder nicht, sondern will man auch den etwaigen Neigungswinkel selbst bestimmen, so kann man auf Grund des Vorigen zwei Wege einschlagen. Der erste schliesst sich den bekannten an, der zweite unterscheidet sich dadurch von jenem, dafs

man, aufser dem Einfallswinkel keine weitem Winkel zu messen nöthig hat, sondern dafür lineare Gröfsen einführt.

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die ersten beiden Spiegelbilder, es wird keine Schwierigkeit haben die Methoden auch auf die andern Bilder anzuwenden.

Erste Methode zur Bestimmung von δ .

Man stelle die zu untersuchende Platte vertical auf, und schaffe sich einen gut begränzten leuchtenden Punkt der seine Strahlen so auf die Platte schickt, das man eine Reihe Spiegelbilder sieht. Sind das Object, die Platte und das Auge in einer horizontalen Ebene, so wird die Reflectionsebene dann in der Richtung des Neigungswinkels liegen, wenn auch die Reihe der Spiegelbilder horizontal ist. In diese Lage bringe man die Platte. Ein Meßinstrument oder ein bloßes Fernrohr mit Micrometervorrichtung wird möglichst nahe an der Platte so angebracht, das man wenigstens die beiden ersten Spiegelbilder sieht. Man mißt sodann den Winkel, den diese beiden mit einander machen, und noch einmal denselben Winkel, nachdem man die Platte, wie oben angegeben, umgelegt hat. Es ist nur dafür zu sorgen, das der einfallende Strahl wieder denselben Punkt der Platte trifft und die Reflection in derselben Ebene erfolgt.

Es war oben für die eine Lage der Platte

$$\sin Q = \frac{\sin P \sin (p - 2\delta)}{\sin p}$$

für die andere

$$\sin Q' = \frac{\sin P' \sin (p' - 2\delta)}{\sin p'}$$

In unserm Fall ist aber der Einfallswinkel derselbe geblieben, also $P = P'$, mithin auch $p = p'$. Setzt man dies ein, so findet man durch Addition und Subtraction und Umformung,

$$(1) \sin \frac{Q+Q'}{2} \cdot \cos \frac{Q-Q'}{2} = \frac{\sin P}{\sin p} \sin p \cdot \cos 2\delta$$

$$(2) \cos \frac{Q+Q'}{2} \cdot \sin \frac{Q-Q'}{2} = \frac{\sin P}{\sin p} \cos p \cdot \sin 2\delta.$$

Nun sind $\frac{Q' - Q}{2}$ und 2δ kleine Größen, es ist also erlaubt für die cos derselben (1) und für die sin die Bügen zu setzen.

Dann erhält man aus (1)

$$\frac{1}{2}(Q' + Q) = P$$

und dies in (2) eingesetzt, giebt

$$\delta = \frac{1}{4} \frac{\lg P}{\lg P} (Q' - Q).$$

P ist der Einfallswinkel, dieser muß also gemessen werden; es wird aber, wenn derselbe auch nicht sehr scharf bestimmt ist, doch der Factor $\frac{\lg P}{\lg P}$ noch hinreichend genau seyn. p ist bekanntlich gegeben durch

$$\sin p = n \sin P$$

wo n das Brechungsverhältniß von der Luft in die Platte bezeichnet, welches immer hinreichend bekannt seyn wird. $Q' - Q$ ist aber nichts Anderes als genähert die Differenz der Winkelabstände der beiden Spiegelbilder in den beiden Lagen der Platte. $Q' - Q$ würde genau jener Differenz gleich seyn, wenn der Punkt, wo der Strahl vom zweiten Bilde die Oberfläche der Platte schneidet, in beiden Lagen derselbe wäre. Die Entfernung dieses Punktes von demjenigen, wo der einfallende Strahl die Platte trifft, ist aber in der einen Lage, wenn d die Dicke der Platte bezeichnet,

$$d \lg p + d \lg(p - 2\delta)$$

in der andern,

$$d \lg p + d \lg(p + 2\delta).$$

Der Unterschied dieser Größen wird aber zu vernachlässigen seyn, und ist dann nur das Fernrohr nahe genug an der Platte aufgestellt, während der leuchtende Punkt ziemlich fern liegt, so ist $Q' - Q$ genau genug gleich der Differenz der Winkelabstände der beiden Bilder, also gemessen. Mithin ist δ bestimmt.

Es ist nur zu beachten, daß die gemessenen Winkel Q' und Q positiv zu nehmen sind, wenn das erste Bild zwi-

schen die Platte und das zweite fällt, dagegen negativ, wenn das zweite Bild zwischen dem ersten und der Platte liegt.

War das Fernrohr nicht nahe genug aufgestellt, um seine Entfernung von der Platte zu vernachlässigen, so kann man die gemessenen Winkel leicht vom Fernrohr auf die Platte reduciren.

Zweite Methode zur Bestimmung von δ .

Man stelle die Platte, mit der spitzen Seite nach dem leuchtenden Punkt, vertical so auf, dafs man eine Reihe Bilder sieht, und die Reflectionsebene in die Richtung des Neigungswinkels fällt. Alsdann entferne man den leuchtenden Punkt so lange von der Platte, wobei der Einfallswinkel derselbe bleiben soll, bis alle Bilder sich vollkommen decken. Den Beweis dafür, dafs es einen solchen Punkt, giebt, übergehe ich, da er ohne Schwierigkeit zu führen ist.

Betrachtet man wieder nur die beiden ersten Bilder, so war für die Lage, wenn die spitze Seite dem Object zugewendet ist, gefunden, wenn die Striche der Buchstaben weggelassen werden,

$$(1) \quad q - p = 2\delta.$$

Bezeichnet man ferner den kleinen Winkel, den der Strahl des ersten Spiegelbildes mit dem des zweiten Bildes macht, mit α , so wird man finden

$$Q - P = \alpha.$$

Sodann betrachte man das Dreieck, welches durch die beiden Richtungen nach den beiden ersten Spiegelbildern und der Linie auf der Platte gebildet wird, welche den Punkt, wo der erste Strahl einfällt mit demjenigen verbindet, in dem der Strahl des zweiten Bildes die Platte verläßt. Für diese Entfernung war oben gefunden

$$dtg p + dtg(p + 2\delta).$$

Bezeichnet nun E die Entfernung des leuchtenden Punktes von dem Punkt auf der Platte, wo die Strahlen einfallen, so ist in dem betrachteten Druck eigentlich nur die eine Seite gleich E , wir werden aber auch für die andere

vollständig genau E setzen, da der hierdurch begangene Fehler sicher unter der Gränze der Genauigkeit der Messung von E liegen wird.

Man erhält dann aus dem genannten Dreieck

$$\sin(90^\circ + P) : \sin \alpha = E : d \operatorname{tg} p + d \operatorname{tg}(p + 2\delta).$$

Daraus folgt, wenn man, da α klein ist, für den sinus den Bogen setzt,

$$\alpha = \frac{d \operatorname{tg} p + d \operatorname{tg}(p + 2\delta)}{E} \cdot \cos P.$$

α ist natürlich noch in Theilen des Radius ausgedrückt.

Da aber 2δ klein ist, so kann man als erste Näherung $p + 2\delta = p$ setzen, und erhält dann

$$(2) \quad Q = P + \frac{2 d \operatorname{tg} p \cdot \cos P}{E}.$$

Die Entfernung des leuchtenden Punktes und die Dicke der Platte sind leicht hinreichend scharf zu messen, kennt man also nur noch P , so kann man aus den Formeln (1) und (2) in Verbindung mit den Gleichungen

$$\sin p = n \sin P$$

$$\sin q = n \sin Q$$

δ bestimmen.

Ist δ dann bestimmt, so kann man in (2) für $2 d \operatorname{tg} p$ den schärferen Werth $d \operatorname{tg} p + d \operatorname{tg}(p + 2\delta)$ einsetzen und die Rechnung wiederholen.

Den Winkel P wird man nach den Hilfsmitteln die gerade zu Gebote stehen, so gut als möglich bestimmen, es ist aber nur nöthig, dafs er so scharf bestimmt sey, dafs in dem Ausdruck

$$\frac{2 d \operatorname{tg} p \cdot \cos P}{E}$$

kein Fehler entsteht.

Der Fehler den P enthält überträgt sich nämlich abgesehen von diesem Ausdruck, mit derselben Gröfse und demselben Zeichen auf Q , daher haben auch q und p dann nahezu denselben Fehler, der sich mithin in der Differenz der beiden, also in δ eliminirt. Jener Ausdruck wird aber durch ein nur nahezu richtiges P nicht allzusehr verfälscht werden, man mufs sich nur von der Gränze der Genauig-

keit in den einzelnen Fällen überzeugen. Meistens wird es schon hinreichen P aus E und einer andern linearen GröÙe, etwa dem Loth auf die Platte vom leuchtenden Punkt, zu berechnen.

IV. Ueber einige krystallisirte Zinnhüttenproducte von Schlackenwalde und krystallisirte Legirungen im Allgemeinen; von C. Rammeßberg.

Unter einer Sammlung von Hüttenproducten des bekannten böhmischen Zinnwerkes befanden sich mehre durch ihre Form und Zusammensetzung nicht ganz uninteressante. Zuvörderst zwei krystallisirte Legirungen, sodann eine Verbindung von Zinnsäure und Wolframsäure mit den Oxyden des Eisens und Mangans. Leider bin ich außer Stande, über die Bildung dieser Körper etwas zu sagen.

I. Legirung von Kupfer und Zinn.

Lange, zum Theil sehr dünne Prismen von weißer Farbe, äußerlich schön goldgelb angelaufen. Die Prismen sind offenbar sechsgliedrig, da die sechs Flächen derselben, den Messungen zufolge, Winkel von nahe 120° bilden; Endflächen lassen sich nicht wahrnehmen. Sie sind halbgeschmeidig und haben ein specifisches Gewicht = 6,994. Die Analyse ergab

Kupfer 18,91

Zinn 80,83

99,74 %).

Diese Legirung erinnert durch ihre Form und Zusam-

- 1) Solche und ähnliche Legirungen lösen sich langsam in kochender Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung ist farblos, und enthält Zinn und Kupfer als Oxydole.

mensetzung an eine in Straßburg aufbewahrte, welche nach Miller ¹⁾ gleichfalls regulär sechsseitige Prismen, senkrecht zur Axe spaltbar, bildet. Sie hatte sich in einem verzinn-ten Kessel gebildet, ist gelblichweiss, dehnbar, und hat ein spec. Gewicht = 7,53. Nach einer Analyse von Roth enthält sie

Kupfer 21,28

Zinn 77,62

99,51

Daraus ergibt sich

$\text{Cu}^3 \text{Sn}^7$

oder

$\text{Cu} = \text{Sn}^2$

3 At. Kupfer = 95,1 = 18,77 1 At. = 31,7 = 21,23

7 " Zinn = 411,6 = 81,23 2 " = 117,6 = 78,77

506,7 100. 149,3 100.

II. Legirung von Eisen und Zinn.

Hellgraue feine, zum Theil äusserst zarte Nadeln oder Prismen, oft bunt angelaufen, die bei näherer Prüfung sich als achtseitig ergeben mit Winkeln von 90° und 135° , so dafs sie als Combinationen zweier quadratischen Prismen, und trotz des Mangels an Endflächen als *viergliedrig* zu betrachten sind. Ihr spec. Gewicht ist = 7,534. Sie enthalten

Eisen 8,05

Zinn 92,01

100,06

und sind in Chlorwasserstoffsäure langsam auflöslich, indem sich Eisen- und Zinnchlorür bilden.

Eine solche Zusammensetzung liegt zwischen

Fe Sn^5

und

$\text{Fe} = \text{Sn}^6$

1 At. Eisen = 28 = 8,7 1 At. = 28 = 7,36

5 " Zinn = 294 = 91,3 6 " = 352,8 = 92,64

322 100. 380,8 100.

Lassaigne beschrieb eine solche Legirung ²⁾, die sich bei der Destillation von Zinnamalgam in eisernen Retorten

1) Diese Ann. Bd. 36. S. 478.

2) Journ. Chim. méd. T. VI. p. 609.

bildet, als glänzende quadratische Prismen erscheint, die spröde sind und ein spec. Gewicht = 8,733 haben, was wohl zu hoch angegeben ist. Sie lösen sich schwer in Chlorwasserstoffsäure, werden von Salpetersäure nicht angegriffen und enthalten

Eisen 57,9

Zinn 42,1

100,0

d. h. sie entsprechen $\text{Fe}^3 \text{Sn}$,

3 At. Eisen = 84 = 58,8

1 " Zinn = 58,8 = 41,2

142,8 100.

Ferner beobachtete neuerlich Nöllner¹⁾, daß beim Auflösen großer Mengen Banca-Zinn für die Zinnsalzfabrikation eine Zinneisenlegirung in rechtwinklig vierseitigen, jedoch nur mikroskopischen Prismen zurückbleibt, die in ihren Eigenschaften der vorhergehenden gleicht, ein spec. Gewicht = 7,446 hat nach Nöllner aber aus

Eisen 19,41

Zinn 80,59

100.

besteht, also Fe Sn^2

1 At. Eisen = 28 = 19,23

2 At. Zinn = 117,6 = 80,77

145,6 100.

ist.

Diese Legirung ist in der Masse des Zinns aufgelöst oder fein zertheilt enthalten, denn wenn man größere Mengen Banca-Zinn einschmilzt, ruhig stehen läßt, und das Flüssige abgießt, so bleibt ein mit feinen Nadeln durchwebter Bodensatz des Metalls, dessen spec. Gew. = 7,341, und worin nach Nöllner 5,9 Proc. Eisen sich finden. In viel größerer Menge kommen aber solche Legirungen in dem unreineren Rohzinn vor, welches durch Einschmelzen oder vielmehr Saigern auf dem Pauschheerd gepauscht oder raffinirt wird. Der halbgeschmolzene Rückstand auf dem

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 115, S. 233.

Heerde, von welchem das reinere Metall abgeflossen ist, führt den Namen *Dörner*, und eine Probe von Altenberg, welche Berthier untersuchte, enthielt nach Abzug von Kohle und Schlacken

Eisen	26,44
Zinn	72,52
Wolfram	1,04
	<u>100.</u>

Rechnet man Wolfram zum Zinn, so würde das Ganze $\text{Fe}^3 \text{Sn}^4$ seyn,

3 At. Eisen	= 84	= 26,32
4 " Zinn	= 235,2	= 73,68
	<u>319,2</u>	<u>100.</u>

Selbst in den Vorheerden der Schachtöfen beim Verschmelzen des Zinnerzes scheidet sich aus dem flüssigen Zinn eine harte weißse Legirung aus, *Härtlinge* genannt, von denen eine Probe von Altenberg nach Berthier aus

Eisen	64,14
Zinn	32,17
Wolfram	1,64
	<u>97,95</u>

bestand.

Eine Legirung = $\text{Fe}^4 \text{Sn}$ muß enthalten:

4 At. Eisen	= 112	= 65,57
1 " Zinn	= 58,8	= 34,43
	<u>170,8</u>	<u>100.</u>

Die krystallisirten Metalllegirungen müssen, wie mir scheint, als *isomorphe Mischungen* der Metalle betrachtet werden, deren Zusammensetzung deswegen ohne Aenderung der Form wechselt, nicht immer ganz einfach, aber um so lehrreicher ist, als sich die Isomorphie und die Heteromorphie der Metalle in ihnen vielfach zu erkennen giebt. Denn während die Form der einzelnen Metalle, den bisherigen Erfahrungen gemäß, entweder regulär (Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen usw.) oder sechsgliedrig (Arsenik, Antimon, Tellur, Wismuth, Zink usw.) oder viergliedrig (Zinn) ist, und man noch wenig Beispiele von ihrer He-

teromorphie (Dimorphie) kennt, beweisen die Legirungen diese Heteromorphie als eine ganz allgemeine Eigenschaft; denn ebensowohl, als die isomorphen Mischungen zweier nur als regulär bekannter Metalle oft auch regulär, die von sechsgliedrigen gleichfalls sechsgliedrig sind, können Legirungen von jenen sechsgliedrig, von diesen regulär, aber ebensowohl vier- und zweigliedrig seyn, und dasselbe kann stattfinden, wenn die beiden Metalle für sich nur von verschiedener Form bekannt sind.

Regulär krystallisirte Legirungen werden von Metallen gebildet, die beide regulär sind, aber ebensowohl von solchen, von denen wenigstens das eine nicht regulär ist. Zu den ersten gehört das gediegene Gold, dessen Silbergehalt in den Krystallen oft sehr bedeutend ist, das natürliche Amalgam (Silberamalgam), welches bald AgHg^2 , bald AgHg^3 ist, das krystallisirte Werkblei oder silberhaltige Blei usw. Zu den letzteren gehört das Messing, welches oft in den gestrickten Formen, wie sie regulär krystallisirte Körper zeigen, erscheint, und aus dem regulären Kupfer und dem sechsgliedrigen Zink hervorgeht ¹⁾. Eine Probe desselben erwies sich als eine Mischung von 2 At. Kupfer und 1 At. Zink (gefunden 67,64 Kupfer und 31,84 Zink; berechnet = 66,11 Kupfer und 33,89 Zink). Selbst die kupferreicheren Legirungen, der sogenannte Rothguss (moderne Bronze) zeigen öfter deutlich krystallinische, obwohl nicht näher bestimmbare Theile. Eine Probe der Art, welche aus 86,94 Kupfer, 10,06 Zink, 2,20 Zinn, 1,15 Blei besteht würde etwa Cu^8Zn seyn, wenn man Zinn und Blei dem Zink hinzurechnet. Hausmann hat übrigens das krystallisirte Messing bereits beobachtet ²⁾ und G. Rose hat ³⁾ neuerlich ebenfalls darauf aufmerksam gemacht, und daraus die Dimorphie des Zinks abgeleitet.

Unter den Mineralien findet sich eine ausgezeichnete Gruppe regulär krystallisirter Legirungen, welche isomorphe

1) S. mein Lehrb. der Metallurgie Berlin 1850 S. 20.

2) Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde S. 5.

3) Diese Ann. Bd. 107, S. 448.

Mischungen dieser Art in einer doppelten Weise sind. Ich meine die als Speiskobalt, Weisnickelkies, Tesseralkies etc. bezeichneten Substanzen. Es sind Legirungen des für gewöhnlich sechsgliedrigen Arseniks mit dem regulären Nickel, Kobalt und Eisen, so daß sie häufig eine Mischung aus den drei betreffenden Arsenieten darstellen. Lange glaubte man, daß dieselben stets 1 At. Arsenik gegen 1 At. Nickel (Kobalt, Eisen) enthalten, neuere Analysen krystallisirter Speiskobalte haben indessen gelehrt, daß dies Verhältniß nicht das einzige ist, daß ebensowohl R^4As^3 , als R^3As^4 und R^2As^3 (Tesseralkies, Arsenikkobaltkies) vorkommen, so daß auch R mit As isomorph, und der allgemeine Ausdruck für die Zusammensetzung der Gruppe R^mAs^n ist.

Sechsgliedrig krystallisirte Legirungen werden sich leicht aus zwei Metallen von dieser Form bilden, wovon die isomorphen Mischungen von Tellur und Wismuth, das Tellurwismuth, ein Beispiel liefern, obwohl dieselben zum Theil auch Schwefel enthalten. Viel interessanter ist die Klasse sechsgliedriger Legirungen, in welchen ein oder beide Metalle für sich nicht in dieser Form bekannt sind.

Rothnickelkies und Antimonnickel, d. h. Ni^2As und Ni^2Sb , gehören hierher, welche aus dem sechsgliedrigen Arsenik (Antimon) und dem regulären Nickel hervorgehen. Ferner die oben beschriebenen Legirungen aus 1 At. Kupfer und 2 At. Zinn, aus einem regulären und einem viergliedrigen Metall hervorgegangen.

Viergliedrige Legirungen aus dem viergliedrigen Zinn und dem regulären Eisen sind wahrscheinlich die oben erwähnten Legirungen $FeSn^6$, $FeSn^2$, Fe^3Sn . Matthiessen hat neuerlich durch Zusammenschmelzen von Zinn und Gold Legirungen dargestellt, welche viergliedrig krystallisiren; der Goldgehalt der Krystalle variirt von 27 bis 43 Proc. es sind also isomorphe Mischungen, welche von $AuSn^9$ bis $AuSn^4$ geben. Die besten Krystalle gab die Mischung $AuSn^5$, welche 40 Proc. Gold enthält. Die Krystalle sind

nach Miller ¹⁾ Combinationen von Oktaëdern beiderlei Ordnung und der Endfläche, nach letzterer vollkommen spaltbar. Das eine jener Quadratoktaëder (d), welches Miller als das erste stumpfere bezeichnet, stimmt mit seinem Hauptoktaëder (o) des Zinns nahe überein.

	Endkantenwinkel	Seitenkantenwinkel
d von Goldzinn	$137^{\circ}30'$	$61^{\circ}30'$
o " Zinn	$140^{\circ}24'$	$57^{\circ}14'$

Ebenso vergleichen sich das Hauptoktaëder dieser Legirungen und das des Bors

o von Goldzinn	$125^{\circ}44'$	$80^{\circ}20'$
o " Bor	$126^{\circ}56'$	$78^{\circ}20'$

Offenbar sind diese Legirungen mit dem Zinn und Bor isomorph, und das Gold ist in ihnen viergliedrig. Eine Kobaltspiese von Blaufarbenwerken, welche nach Wöhlers Analyse Drittel-Arseniknickel, $Ni^3 As$, ist, krystallisirt viergliedrig ²⁾. Offenbar ist sie mit dem Zinn isomorph, denn das herrschende Quadratoktaëder desselben (o) und eines der beim Zinn vorkommenden ($\frac{o}{3}$) stimmen nahe überein, insofern

	2A (Endkantenwinkel)	2C (Seitenkantenwinkel)
bei o von $Ni^3 As$	$= 106^{\circ}28'$	$115^{\circ}39'$
" $\frac{o}{3}$ von Sn	$= 105^{\circ}48'$	$117^{\circ}8'$

ist. Das Axenverhältniss $a : c$ ergibt sich hieraus =

$$1 : 1,124 = 0,8894 : 1$$

$$1 : 1,156 = 0,8652 : 1$$

als nahe übereinstimmend. In dieser Mischung sind also das für gewöhnlich reguläre Nickel und das sechsgliedrige Arsenik viergliedrig. Ein Goldamalgam von Mariposa in Californien, welches nach Sonnenschein ³⁾ $= Au Hg^3$ ist, und ein spec. Gewicht = 15,47 hat, bildet mikroskopische quadratische Prismen; es wäre sehr interessant, wenn

1) *Proceed. Roy. Soc. T. XI, p. 433.*

2) G. Rose in diesen Ann. Bd. 28 S. 433.

3) *Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. Bd. 6 S. 243.*

sich die viergliedrige Form und die Isomorphie des Goldes und Quecksilbers mit dem Zinn hieraus ergäbe.

Zweigliedrige Legirungen sind mehrfach beobachtet worden. Durch Zusammenschmelzen von Antimon und Zink erhielt Cooke ¹⁾ zwei Legirungen, deren Analyse auf

I. SbZn^a und II. SbZn^b

führte, welche ($\text{Sb} = 120,3$ genommen) enthalten ²⁾.

	I.	II.
Antimon	55,23	64,92
Zink	44,77	35,08
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Nach Cooke sind beide Legirungen zweigliedrig; II krystallisirt in Rhombenoktaëdern, für welche

$$a : b : c = 0,761 : 1 : 0,96$$

ist; I bildet rhombische Prismen in Combination mit den drei Hexaëdflächen, welche sich auf jene Oktaëder beziehen lassen, wenn man sie als $4a : 5b : \infty c$ betrachtet (berechnet: $117^\circ 14'$; beobachtet: $117^\circ 0'$). Beide Legirungen haben offenbar dieselbe Krystallform; auch ihre spec. Gew. ($I = 6,327$, $II = 6,384$) sind wenig verschieden, und gewiss krystallisiren beide Metalle, die für sich sechsgliedrig sind, in noch anderen stöchiometrischen Verhältnissen in der nämlichen zweigliedrigen Form. Für das Zink wäre demnach eine Trimorphie (regulär, sechsgliedrig, zweigliedrig) nachgewiesen.

Das Antimonsilber ist, älteren Analysen zufolge, theils Ag^aSb , theils Ag^cSb . Seine Krystallform ist zweigliedrig, und nach Miller ist $a : b : c = 0,577 : 1 : 0,6715$. $0,577$ ist $= \frac{2}{3} \cdot 0,769$, und $0,6715 = \frac{2}{3} \cdot 1,007$, so daß die Axenwerthe des Antimonsilbers und Antimonzinks rationale und einfache Verhältnisse zeigen, beide Körper mithin ungezwungen für isomorph zu halten sind. Neue Analysen des Antimonsilbers sind sehr wünschenswerth, um die Zusammen-

1) Diese Ann. Bd. 96. S. 584.

2) Cooke hat das ältere unrichtige Atomgewicht des Antimons (129) bei Berechnungen angenommen.

setzung und deren Schwankungen genau zu bestimmen. Hiernach kann auch das Silber zweigliedrig krystallisiren.

Ferner beschrieb Miller ¹⁾ ein krystallisirtes Hüttenproduct, welches nach der Analyse von Dick $= \text{CuNi}^3 \text{Bi}^2$ ist, und in Rhombenoktaëdern mit starker Abstumpfung der Endecken krystallisirt, nach der Endfläche vollkommen spaltbar ist, und ein spec. Gew. $= 9,46$ hat. Aus Millers Messungen folgt $a : b : c = 0,7305 : 1 : 1,0337$, was den Werthen für Antimonzink so nahe kommt, daß auch diese Mischung mit dem letztern und dem Antimonsilber isomorph ist, und daraus für Kupfer, Nickel und Wismuth die zweigliedrige Krystallform folgt.

Nach Breithaupt wäre Arseniknickel NiAs dimorph, käme in zweigliedrigen Krystallen von höherem spec. Gewicht (7,0; das reguläre nur 6,4 bis 6,7) vor. Angeblich sind es Prismen von 123 bis 124° , und die Form ist vielleicht die nämliche, wie die gleichfalls noch wenig bekannte des Arsenikeisens ($\text{Fe}^3 \text{As}^3$), an welchem man ein Prisma von $122^\circ 26'$ mit einem anderen von $128^\circ 40'$ combinirt angeht.

Betrachtet man die angeführten Thatsachen als beweisend, so würden demnach folgende Metalle heteromorph seyn:

Regulär.	Sechsgliedrig.	Viergliedrig.	Zweigliedrig.
Gold		Gold	
Silber			Silber
Quecksilber		Quecksilber	
Kupfer	Kupfer		Kupfer
Eisen	Eisen	Eisen	Eisen
Nickel (Co)	Nickel (Co)	Nickel (Co)	Nickel (Co)
	Zinn	Zinn	
	Arsenik	Arsenik	Arsenik
	Antimon		Antimon
	Wismuth		Wismuth
Zink	Zink		Zink.

1) Phil. Mag. Juli 1856

Wol
krys
krys
lang
seitig
gebil
ist 4,
fer-2
al. V
leich
eine
Zinn
Chlor
lösun
per
satz
die
wasse
wasse
Wol
steht
Mang
ein la
K
zen n
grüne
sich
fällt,
Oxyd
ist. A
man
so erl
grüne

III. Verbindung von Wolframsäure, Zinn- und Kieselsäure mit Eisen- und Manganoxydul.

Wahrscheinlich durch zufälliges Zusammenschmelzen von Wolfram mit Zinnstein und Quarz hat sich ein schwarzes krystallinisches Product gebildet, welches zum Theil sogar krystallisirt ist. Die Krystalle sind sehr klein, glänzend, lang prismatisch, den Messungen zufolge rechtwinklich vierseitig, in einer Richtung tafelförmig, an den Enden nicht ausgebildet. Ihr Pulver ist bräunlich grau; ihr spec. Gewicht ist 4,524. In die Masse sind einzelne Parthien der Kupfer-Zinn-Legirung eingewachsen.

Vor dem Löthrobr schmelzen dünne Splitter ziemlich leicht. Mit Phosphorsalz erhält man in der äußeren Flamme eine gelbe Perle, welche in der inneren auf Zusatz von Zinn amethystfarbig wird. Erhitzt man das Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, so entsteht eine schöne blaue Auflösung, welche sich bald klärt, indem sich der blaue Körper ausscheidet, indessen nach kurzer Zeit unter Absatz von Wolframsäure sich entfärbt. Salpetersäure greift die Verbindung selbst in der Wärme nicht an. Königswasser (oder ein Gemisch von chloresurem Kali und Chlorwasserstoffsäure) zersetzt das Pulver; es scheidet sich gelbe Wolframsäure aus, welche Kieselsäure enthält, und es entsteht eine gelbe Auflösung von Zinnsäure, Eisenoxyd und Manganoxydul, aber es gehört zur vollständigen Zersetzung ein längeres Digeriren oder Kochen.

Kalilauge ist im Kochen ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht eine Zersetzung; die intensiv grüne Masse giebt mit Wasser eine grüne Auflösung, die sich durch Alkohol entfärbt, indem Manganoxyd niederschlägt, und einen braunschwarzen Rückstand der basischen Oxyde, der aber nicht frei von Zinn- und Wolframsäure ist. Aehnlich verhält sich kohlensaures Natron. Schmilzt man das Pulver mit Schwefel und kohlensaurem Natron, so erhält man durch Behandlung mit Wasser eine schwarzgrüne Auflösung, in welcher Zinn, Wolfram und Eisen

vorhanden ist, aber die Zersetzung der Substanz ist auf diesem Wege sehr unvollständig.

Beim Glühen in Wasserstoffgas verlor das Pulver 2,98 Proc. am Gewicht, ohne sein Ansehen zu ändern.

Die quantitative Analyse bietet einige Schwierigkeiten und nach mehreren Versuchen zeigte sich die Zersetzung durch Königswasser als die passendste Methode. Nach längerem Kochen, wenn keine unzersetzte Substanz mehr zu bemerken ist, verdünnt und filtrirt man.

a) Der gelbe Rückstand wird mit Ammoniak digerirt; dabei löst sich Wolframsäure auf, nebst etwas Zinnsäure während ein weißer Rückstand bleibt, der aus Kieselsäure und wenig Zinnsäure besteht, und den man nach dem Glühen und Wägen mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, um beide zu trennen. Die Auflösung in Ammoniak dampft man ab, glüht bei Luftzutritt, und behandelt die zinnhaltige Wolframsäure mit Salmiak, wie im nachfolgenden Aufsatze beschrieben werden wird.

b) Die gelbe Auflösung dunstet man im Wasserbade zur Trockne ab, behandelt den Rückstand mit etwas Säure, dann mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, und schlägt durch Schwefelwasserstoffgas das Zinn als Sulfid nieder, welches man in Zinnsäure verwandelt. Eisen und Mangan werden in dem wieder oxydirten Filtrat durch kohlensaures und essigsaures Natron getrennt.

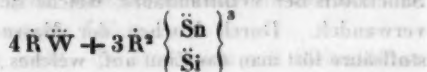
Die Resultate einer vollständigen Analyse in dieser Art und die von anderen mehr oder weniger brauchbaren sind:

Wolframsäure	36,43		35,33	
Zinnsäure	31,98			
Kieselsäure	6,78			
Eisenoxydul	21,02	21,20	22,20	
Manganoxydul	5,01	4,60	4,67	5,25
	101,22			

Die Sauerstoffmengen sind:

Wolframsäure	7,54	} 17,98
Zinnsäure	6,84	
Kieselsäure	3,60	
Eisenoxydul	4,67	} 5,81
Manganoxydul	1,14	

Der Sauerstoff der Basen und der Säure ist = 1 : 3,1 also = 1 : 3. Der Sauerstoff der Kiesel-Zinn- und Wolframsäure verhält sich = 1 : 1,9 : 2,1, d. h. = 1 : 2 : 2. Das Ganze besteht also aus den isomorphen Verbindungen $\bar{R}\bar{W}$, $\bar{R}^2\bar{Sn}^3$ und $\bar{R}^2\bar{Si}^3$, ausdrückbar durch die Formel



\bar{R} ist = $\frac{1}{3}\text{Fe}$: $\frac{1}{3}\text{Mn}$.

Dieses krystallisirte Hüttenproduct beweist die Isomorphie der Salze von Zinnsäure und Wolframsäure. Bekanntlich giebt es bis 9 Proc. Zinnsäure enthaltende Tantalite (Ixiolit), woraus die Isomorphie zinn-saurer und tantalsaurer Salze folgt, während andererseits der Columbit $\bar{R}\bar{Nb}$ die Krystallform des Wolframs hat, und in der That öfter etwas Wolframsäure und Zinnsäure enthält, was H. Rose ¹⁾ zu der Ansicht geführt hat, Wolframsäure (und Molybdänsäure) enthalte 2 At. Metall. Diefs erklärt indessen nicht die Isomorphie der Unterniobsäure oder der Wolframsäure mit der Zinnsäure, und ich glaube, dafs die Isomorphie der Verbindungen $\bar{R}\bar{W}$, $\bar{R}\bar{Nb}$, $\bar{R}^2\bar{Sn}^3$ nicht an die übereinstimmende Constitution dieser Säuren gebunden ist. Auch habe ich früher schon nachgewiesen ²⁾, dafs vanadinsaures Bleioxyd $\bar{Pb}^3\bar{V}$ mit phosphorsaurem Bleioxyd $\bar{Pb}^3\bar{P}$ isomorph ist (zu Beresow kommen Vanadinbleierz und Pyromorphit in regelmässiger Verwachsung vor).

1) Diese Ann. Bd. 118 S. 414.

2) Ebendas. Bd. 98 S. 249.

V. Ueber die Trennung von Zinnsäure und Wolframsäure; von C. Rammelsberg.

Nach H. Rose¹⁾ trennt man beide Säuren durch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas. Indem man die Reduction in einem Porzellantiegel vornimmt, erhält man einen Gewichtsverlust, bestehend aus dem Sauerstoff der Zinnsäure, welche zu Metall wird, und einem Drittel des Sauerstoffs der Wolframsäure, welche sich in Wolframoxyd verwandelt. Durch Kochen der Masse mit Chlorwasserstoffsäure löst man das Zinn auf, welches man durch Schwefelwasserstoffgas fällen kann, während man das Wolframoxyd durch Glühen an der Luft in Wolframsäure verwandelt.

Bei der Analyse der im vorhergehenden Aufsätze beschriebenen Verbindung von Zinnsäure und Wolframsäure mit Eisen- und Manganoxydul war ich veranlaßt, die beschriebene Methode zu versuchen, und wandte zuvörderst gewogene Mengen der beiden Säuren an.

I. 1,065 reine Zinnsäure und 2,375 reine Wolframsäure verloren nach dem ersten fast halbstündigen Glühen (bei der Temperatur etwa, bei welcher Zinnstein unter gleichen Umständen reducirt wird) 0,43; bei stärkerem Glühen noch 0,115, zusammen 0,445, und bei noch längerer Dauer des Processes abermals 0,085, zusammen 0,63.

100 Theile des angewandten Gemenges enthielten:

		Sauerstoff	
Zinnsäure	30,96	6,625	6,625
Wolframsäure	69,04	$14,291 \frac{1}{3} = 4,764$	
	100	20,916	11,389

Wenn also die Zinnsäure zu Metall, die Wolframsäure zu Oxyd reducirt wird, muß der Verlust 11,39 Proc. betragen. Statt dessen betrug er

1) *Traité complet de Chimie analytique. Analyse quantitative.* Paris 1861. p. 486. Dexter in diesen Ann. Bd. 92 S. 335.

nach dem ersten Glühen 12,50 Proc.

„ „ „ zweiten „ 15,84 Proc.

„ „ „ dritten „ 18,31 Proc.

es war also wohl schon anfangs ein Theil metallisches Wolfram entstanden, dessen Menge natürlich später zunahm.

Der Rückstand hätte mit Chlorwasserstoffsäure nur eine farblose Auflösung von Zinnchlorür geben sollen¹⁾; statt dessen gab er eine blaue, später braune Auflösung, während ein Theil zurückblieb, der beim Glühen an der Luft gelbe Wolframsäure bildete. Die braune Auflösung liefs sich filtriren, aber beim Verdünnen entfärbte sie sich und liefs gelbe Wolframsäure fallen.

Es glückt also nicht, die Reduction mit Sicherheit so zu leiten, dafs die der Wolframsäure nur bis zum Oxyd WO^2 geht, und es gelingt ebenso wenig, dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure vom metallischen Zinn zu trennen.

II. Um zu erfahren, ob eine stärkere Hitze einer Gaslampe eine vollständige Reduction auch der Wolframsäure bewirke, wurden 1,222 Zinnsäure und 1,803 Wolframsäure in Wasserstoffgas stark geglüht. Der Gewichtsverlust war = 0,491 bis 0,631 bis 0,645.

100 Theile des Gemenges enthielten

		Sauerstoff
Zinnsäure	40,4	8,645
Wolframsäure	59,6	12,337
	100	20,982

Jene Gewichtsverluste sind = 16,23 bis 20,86 bis 21,32 Proc., also noch etwas gröfser, als die Rechnung verlangt, vermuthlich in Folge einer Verflüchtigung von Zinn. Die Reduction ist aber in der That eine vollständige; die graue pulverige Masse enthielt weisse geschmeidige Zinnkörner; mit Chlorwasserstoffsäure gab sie eine farblose Auflösung mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der beim Glühen an der Luft 0,778 gelbe Wolframsäure lieferte, entsprechend 58,78 Proc. (Verlust 0,82 Proc.).

1) Das metallische Wolfram wird von Säuren nicht angegriffen.

III. 2,212 Zinnsäure und 2,116 Wolframsäure hatten nach mehrern Stunden starken Glühens $0,88 = 20,33$ Proc. verloren.

Das Gemenge enthielt

		Sauerstoff
Zinnsäure	51,11	10,937
Wolframsäure	48,89	10,120
	100	21,057.

Auch in diesem Fall war die Reduction eine fast vollständige.

Die Methode H. Rose's läßt sich also anwenden unter der Voraussetzung, daß man durch starke Hitze die Wolframsäure zu Metall reducirt. Man kann diesen Punkt freilich durch das constante Gewicht des Rückstandes nicht finden, weil dasselbe durch Verflüchtigung von Zinn sich dauernd vermindert, weshalb auch die directe Bestimmung dieses Metalls hierbei nicht von Werth ist.

H. Rose, welcher gezeigt hat, daß Zinnsäure beim Glühen mit Salmiak sich vollständig verflüchtigt¹⁾, führt in seinem Handbuche der analytischen Chemie²⁾ an, daß die Wolframsäure sich hierbei nicht verändere, daß aber bei Gegenwart von Alkalien sich Wolframoxyd, Wolframamid und Stickstoffwolfram bilden, wie aus Wöhlers Versuchen³⁾ hervorgeht. Hiernach habe ich die Behandlung mit Chlorammonium als quantitatives Trennungsmittel beider Säuren im reinen Zustande versucht, und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln befriedigende Resultate erhalten.

Da die Verwandlung von Zinnsäure in flüchtiges Zinnchlorid längere Zeit erfordert, so ist die Behandlung des Gemenges mit der 6 bis 8fachen Menge Salmiak mehrfach

1) Diese Ann. Bd. 74 S. 573.

2) *Traité complet*, T. I, p. 334 Paris 1858, p. 333 ist angegeben, daß ein Gemenge von Wolframsäure und Chlorammonium die nachstehend angeführte Veränderung erleide.

3) *Traité complet Anal. quantit.* p. 479. Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 73 S. 197.

so lange zu wiederholen, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Vor allem aber ist darauf zu achten, daß der Porzellantiegel und sein Deckel sich außerhalb nicht mit Zinnsäure beschlagen, die sich aus dem Zinnchlorid und der Feuchtigkeit der Umgebung von neuem bildet. Deshalb setzt man den bedeckten Tiegel in einen größeren gleichfalls bedeckten, und erhitzt diesen ziemlich stark. Die zurückbleibende Wolframsäure ist bald grün, bald schwärzlich gefärbt; sie wird an der Luft geglüht und dadurch gelb und von constantem Gewicht.

I. 0,6975 Zinnsäure und 0,7335 Wolframsäure gaben zuletzt einen Rückstand von 0,7225, der nach dem Glühen an der Luft 0,7255 wog. Die Differenz beträgt also 0,008 Wolframsäure, d. h. statt 51,26 Proc. derselben wurden 50,7 Proc. wieder erhalten.

II. 0,554 Zinnsäure und 1,332 Wolframsäure hinterließen 1,337 von letzterer, d. h. statt 70,62 Proc. 70,89 Proc.

Dieser Methode habe ich mich bei der Trennung beider Säuren in der im vorhergehenden Aufsatz beschriebenen Verbindung bedient.

VI. Die Interferenzerscheinungen zweiaxiger, senkrecht zur ersten Mittellinie geschnittener Krystallplatten im homogenen polarisirten Licht; von Eugen Lommel,

Professor in Schwyz.

Der in der Ueberschrift genannte Gegenstand ist schon so oft und so ausführlich behandelt worden, daß zu dem bereits Bekannten wohl nichts wesentlich Neues hinzuzusetzen möglich ist. Meine Absicht kann daher nur die seyn, in den folgenden Zeilen einfache und leicht discutirbare

Formeln aufzustellen, deren Herleitung keinen größern mathematischen Apparat erfordert, als derselbe gegenwärtig in den ausführlicheren Lehrbüchern der Physik angewendet zu werden pflegt. Eine solche Vereinfachung der Rechnungen gelingt selbstverständlich nur dadurch, daß man geeignete Einschränkungen, welche sonst erst am Ende der Rechnungen zur Erleichterung der Discussion einzutreten pflegen, gleich Anfangs Platz greifen läßt. Die so vereinfachten Formeln können sich dann allerdings in mathematischer Strenge nicht messen mit den vollständigeren aber complicirten Formeln ¹⁾, in welchen auf die Divergenz der beiden an der gleichen Stelle der Krystalloberfläche austretenden Strahlen, auf die ungleiche Absorption ungleich polarisirter Strahlen bei verschiedenen Einfallswinkeln usw. Rücksicht genommen ist. Sie enthalten aber doch mit vollkommen hinreichender Genauigkeit alle wesentlichen Umstände der Erscheinung, und vernachlässigen gewiß nur solche Modificationen, welche ihrer Feinheit wegen sich ohnedies der Beobachtung entziehen. Die vollständigeren Formeln sind wegen ihrer mühevollen Herleitung und der Schwierigkeit ihrer Discussion den Lehrbüchern unzugänglich, während die unten gegebene Darstellung bei einem nur geringen Aufwand mathematischer Hülfsmittel so durchsichtige Formeln liefert, daß sich dieselbe zum Gebrauche der Lehrbücher wohl eignen dürfte, wenn man einige auf die geometrischen Eigenschaften der bei diesen Erscheinungen auftretenden Curvensysteme (Hyperbeln und Lemniscaten) sich beziehende Erörterungen wegläßt, welche ich aber hier, weil sie für die Construction des Bildes einige nützliche Winke geben, nicht unterdrücken wollte. Eine wesentlich einfachere Darstellung glaube ich namentlich im ersten Paragraphen bei Berechnung der Curven gleicher Oscillationsrichtung erreicht zu haben ²⁾, während im zweiten Paragraphen, bei Ermittlung des Phasenunterschiedes, der Hauptsache nach die nämliche Entwicklung befolgt ist, welche

1) Neumann, Pogg. Ann. Bd. XXXIII. S. 257.

2) Vergl. Müller, Pogg. Ann. Bd. XLIV S. 273.

berc
Aus
den
die
die
lung
platt
I
sey
achte
treff
platte
bire
Gera
optis
raden
welch
cunde
lassen
lange
jedoc
ander
versch
jeden
keit
nämli
beide
len s
nere
ebene
und d
ander
sehen
sich a

1) Z.

bereits in einigen Lehrbüchern ¹⁾ ihre Stelle gefunden hat. Aus diesen beiden Elementen, der Oscillationsrichtung und dem Phasenunterschied, wird alsdann im dritten Paragraphen die Lichtstärke für jeden Punkt des Bildes abgeleitet und die Construction der Erscheinung für jede beliebige Stellung der den Krystall zwischen sich fassenden Turmalinplatten gelehrt.

§ 1. Die Oscillationsrichtung.

Die dem Auge zugewandte Oberfläche der Krystallplatte sey zugleich die Ebene der Fig. 1 Taf. I. Eine vom beobachtenden Auge auf die Platte herabgelassene Senkrechte treffe dieselbe in O und verlaufe innerhalb der Krystallplatte in der Richtung der ersten Mittellinie, d. h. sie halbiere den spitzen Winkel der beiden optischen Axen. Die Gerade XOX' sey die Durchschnittslinie der Ebene der optischen Axen mit der Krystalloberfläche. In dieser Geraden seyen A und A' die Punkte, wo diejenigen Strahlen, welche im Innern des Krystalls in der Richtung der secundären optischen Axen fortgegangen sind, die Platte verlassen. Von jedem Punkte S der Krystalloberfläche gelangen zwei Strahlen in gleicher Richtung in's Auge, welche jedoch durch ihre Oscillationsrichtung und Phase von einander abweichen; dieselben durchlaufen zwar im Krystall verschiedene Wege, wir können aber, da ihre Divergenz jedenfalls nur unbedeutend ist, mit hinreichender Genauigkeit annehmen, daß dieselben innerhalb des Krystalls die nämliche Richtung verfolgen. Die Oscillationsebenen der beiden den Krystall in dieser Richtung durchsetzenden Strahlen sind aber nichts anderes als die zwei (nämlich die innere und die äußere) zu einander senkrechten Halbierungsebenen des Winkels, welchen zwei durch jene Richtung und die secundären optischen Axen gelegte Ebenen mit einander bilden. Die beiden in A und A' auslaufenden optischen Axen, in den Krystall hinein verlängert, schneiden sich auf der Mittellinie in einem Punkte o , von welchem

1) Z. B. Moisson, die Physik auf Grundlage der Erfahrung, Zürich 1860.

wir der Einfachheit wegen annehmen wollen, daß er gerade in die jenseitige Krystalloberfläche falle und der Divergenzpunkt des die Platte durchlaufenden Strahlenkegels sey. Vom Punkte o aus werde eine die Krystalloberfläche in O berührende Kugel beschrieben; seyen alsdann a , a' und s die Punkte, in welchen die optischen Axen oA , oA' und der Strahl oS die Kugeloberfläche treffen, so hat man um die erste Oscillationsebene zu finden, im sphärischen Dreieck asa' den Winkel bei s zu halbiren; die Halbierungslinie treffe die Grundlinie aa' im Punkte c . Je kleiner nun der Winkel der optischen Axen ist, und je kleiner die Neigung des Strahles oS zur Plattennormale angenommen wird, um so näher fällt das sphärische Dreieck asa' mit dem ebenen Dreieck ASA' und die Halbierungslinie sc des sphärischen Winkels s mit der Halbierungslinie SC des ebenen Winkels S zusammen, so daß SC als Spur der Oscillationsebene des einen Strahls oS auf der Krystalloberfläche betrachtet werden kann. Da die Oscillationsebene des zweiten nach der Richtung oS sich fortplanzenden Strahles zu der des ersten senkrecht steht, die Richtung oS aber von der Normale der Platte nur unbedeutend abweicht, so begehen wir jedenfalls nur einen kleinen Fehler, wenn wir die Spur der zweiten Oscillationsebene senkrecht zu derjenigen der ersten annehmen. Um daher die Gesamtheit aller Punkte der Krystalloberfläche zu finden, welche die nämlichen beiden (zu einander senkrechten) Oscillationsrichtungen aufweisen, brauchen wir nur folgende einfache geometrische Aufgabe zu lösen:

Für ein Dreieck von gegebener Grundlinie soll der geometrische Ort der Spitze so gesucht werden, daß die Halbierungslinie des Winkels an der Spitze einen gegebenen Winkel mit der Grundlinie bildet.

Man wähle O (Fig. 1 Taf. I) zum Anfangspunkt und AOA' zur Abscissenaxe eines Systems rechtwinkliger Coordinaten, bezeichne die halbe Grundlinie OA mit p , den gegebenen Winkel ACS mit α , den Winkel CAS mit μ

und $CA'S$ mit v , endlich die Coordinaten OM und MS der Spitze mit x und y . Man findet sogleich die Beziehung

$$2\alpha = 180^\circ + v - \mu$$

oder

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \operatorname{tg}(v - \mu).$$

$$\operatorname{tg} v = \frac{y}{p+x} \text{ und } \operatorname{tg} \mu = \frac{y}{p-x}$$

folglich

$$\operatorname{tg}(v - \mu) = \frac{2xy}{x^2 - y^2 - p^2} = \operatorname{tg} 2\alpha,$$

welche bereits die Gleichung des verlangten Ortes ist. Bringt man sie auf die Form:

$$x^2 - y^2 - 2xy \cotg 2\alpha = p^2 \quad (1)$$

so erkennt man sofort, daß dieselbe für die verschiedenen Werthe von α ein System *gleichseitiger Hyperbeln* darstellt, welche sämmtlich durch die Punkte A und A' hindurchgehen.

Transformirt man diese Gleichung zu einem neuen rechtwinkligen Coordinatensystem, welches den nämlichen Anfangspunkt O hat, dessen Abscissenaxe aber mit der ursprünglichen den Winkel β einschließt, indem man

$$x = x' \cos \beta - y' \sin \beta$$

$$\text{und } y = x' \sin \beta + y' \cos \beta$$

setzt, so erhält man zunächst:

$$(x'^2 - y'^2)(\cos 2\beta - \sin 2\beta \cotg 2\alpha)$$

$$- 2x'y'(\sin 2\beta + \cos 2\beta \cotg 2\alpha) = p^2.$$

Soll die neue Abscissenlinie mit der Hauptaxe der Hyperbel zusammenfallen, so müssen die zusammengehörigen Werthe von α und β der Bedingung:

$$\sin 2\beta + \cos 2\beta \cotg 2\alpha = 0$$

$$\text{oder } 1 + \operatorname{tg} 2\alpha \operatorname{tg} 2\beta = 0 \quad (2)$$

genügen. Eliminirt man mittelst dieser Relation den Winkel α aus der obigen transformirten Gleichung, so gewinnt die Gleichung der Hyperbel, auf ihre Axen bezogen, folgende einfache Gestalt:

$$x'^2 - y'^2 = p^2 \cos 2\beta \quad (3)$$

wo jetzt β den Winkel ausdrückt, welchen die reelle Axe mit der früheren Abscissenlinie AOA' bildet. Die halbe

Länge r dieser Axe bestimmt sich sodann aus der Gleichung:

$$r^2 = p^2 \cos 2\beta \quad (4)$$

welche uns zugleich zeigt, daß ihre Richtung stets zwischen $\beta = -45^\circ$ und $\beta = +45^\circ$ (oder zwischen $\beta = 180^\circ - 45^\circ$ und $\beta = 180^\circ + 45^\circ$) enthalten seyn muß, weil alle übrigen Werthe von β imaginäre Werthe von r liefern würden.

Die Gleichung (2) sagt aus, daß die Axenrichtung (β) der Hyperbel mit der gegebenen Oscillationsrichtung (α) einen Winkel von 45° macht. Zieht man daher durch den Anfangspunkt O die Gerade PP' (Fig. 2 Taf. I) parallel zur gegebenen Oscillationsrichtung, und QQ' senkrecht dazu (also parallel mit der zugehörigen zweiten Oscillationsrichtung), und halbirt sodann von den vier dadurch entstandenen rechten Winkeln diejenigen zwei Scheitelwinkel POQ und $P'OQ'$, welche die Endpunkte A und A' der beiden optischen Axen zwischen ihre Schenkel fassen, so fällt die reelle Axe derjenigen Hyperbel, welcher jene zwei Schwingungsrichtungen entsprechen, in die Halbierungslinie RR' . Daraus geht noch ferner hervor, daß die Geraden PP' und QQ' die Asymptoten der Hyperbel sind, daß also die Asymptoten einer jeden unserer Hyperbeln mit den ihr zugehörigen zwei Oscillationsrichtungen parallel laufen.

Für die Gränzwerte von $\beta + 45^\circ$ und -45° , wird $r = 0$; die Hyperbel reducirt sich alsdann auf ihre Asymptoten, nämlich die beiden Coordinatenaxen XX' und YY' ; in allen Punkten der Coordinatenaxen erfolgen also die Oscillationen parallel mit diesen selbst.

Werden in Gleichung (4) r und β als Polarcoordinaten angesehen, so stellt dieselbe den geometrischen Ort der Scheitel sämtlicher Hyperbeln dar. Diese krumme Linie wurde von Hrn. J. Müller ¹⁾ die *Spitzencurve* genannt. Der bloße Anblick der Gleichung (4) lehrt, daß die *Spitzencurve* eine *Lemniscate* ist, welche sich in Form einer 8 durch die Punkte A, A' und O hindurchschlingt.

Hat man daher die Spitzenlemniscate $ACOCA'$ (Fig. 2

1) A. a. O.

Taf. I) gezeichnet, so ist ihr Radius vector OC , welcher mit der oben erwähnten Halbirungslinie RR' zusammenfällt, der Größe und Richtung nach die reelle Halbaxe und der Punkt C der Scheitel der Hyperbel. Bestimmt man aus Gleichung (1) den Winkel w , welchen die Berührende an irgend einem Punkte (x, y) einer unserer Hyperbeln mit der x -Axe einschließt, so findet man:

$$\operatorname{tg} w = \frac{dy}{dx} = \frac{x \operatorname{tg} 2\alpha - y}{y \operatorname{tg} 2\alpha + x} \quad (5)$$

Für $x = p$ und $y = 0$, d. h. für den Punkt A , wo alle Hyperbeln sich schneiden, ergibt sich:

$$\operatorname{tg} w_0 = \operatorname{tg} 2\alpha$$

oder

$$w_0 = 2\alpha$$

Der Winkel also, unter welchem eine jede Hyperbel im Punkte A die Abscissenaxe AOA' durchschneidet, wird durch ihre Asymptotenrichtung halbirt. Berührt daher die Gerade QS (Fig. 2 Taf. I) die Hyperbel BB' in A , und zieht man AT parallel der Asymptote OP , so muß Winkel $TAX = TAS = \alpha$ seyn, demnach auch $SAO = 180^\circ - 2\alpha$, und da Winkel $AOS = \alpha$ ist, so muß auch $ASO = \alpha$ seyn; das Dreieck AOS ist also gleichschenkelig, und zwar ist $AO = AS = p$.

Beschreibt man daher vom Punkte A aus einen Kreis mit dem Halbmesser p , welcher eine beliebige Asymptotenrichtung OP in S schneidet, so berührt der Durchmesser SAQ des Kreises die jener Asymptotenrichtung zugehörige Hyperbel BAB' im Punkte A ; wegen der Perpendicularität der Asymptoten geht selbstverständlich die andere Asymptote durch den Endpunkt Q des Durchmessers SAQ . Zu allen unsern Hyperbeln können somit die Berührungslinien im gemeinschaftlichen Durchschnittspunkte A mit Hilfe jenes einzigen Kreises construirt werden.

Es erübrigt jetzt nur noch die Größe p aus den optischen Constanten des Krystalls zu bestimmen. Die Entfernung irgend eines Punktes der Krystalloberfläche vom Fußpunkt O der vom Auge auf sie gefällten Senkrechten ist

proportional der Tangente des Winkels, welchen der von jenem Punkte zum Auge gelangende Lichtstrahl mit der Platten normale einschließt. Da wir diesen Winkel stets als klein voraussetzen, so können wir statt der Tangente auch den Sinus nehmen. Ein Strahl aber, welcher den Krystall in der Richtung der secundären optischen Axe durchlaufen hat, breitet sich beim Austritt zu einem Strahlenkegel aus (äußere conische Refraction), dessen Axe, die *scheinbare optische Axe* wir als diejenige Richtung betrachten müssen, in welcher der Punkt A' gesehen wird. Ist daher γ der Winkel der secundären optischen Axe und γ' derjenige der scheinbaren optischen Axe mit der ersten Mittellinie, so hat man:

$$\sin \gamma' = \frac{1}{b} \cdot \sin \gamma$$

da dem Strahl oA die mittlere Fortpflanzungsgeschwindigkeit b oder das mittlere Brechungsverhältniß $\frac{1}{b}$ zukommt, während bekanntlich

$$\sin \gamma = \sqrt{\frac{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2}}{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}}}$$

ist, unter $a < b < c$ die drei optischen Hauptconstanten des Krystalls verstanden. Die GröÙe p ist somit der GröÙe

$$\sin \gamma' = \frac{c}{b^2} \sqrt{\frac{b^2 - a^2}{c^2 - a^2}} \quad (6)$$

proportional zu setzen.

§ 2. Der Gangunterschied.

Um den Gangunterschied der beiden bei S (Fig. 1, Taf. I) in gleicher Richtung zum Auge austretenden Strahlen zu bestimmen, machen wir die bereits oben erwähnte Annahme, daß beide auch den Krystall in einerlei Richtung durchlaufen, mit seiner Mittellinie den Winkel ω bildend. Bedeutet alsdann d die Dicke der Platte, so haben beide Strahlen im Krystall den Weg $\frac{d}{\cos \omega}$ zurückzulegen.

Bezeichnen wir ferner die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des langsameren Strahls mit v_1 , diejenige des schnelleren mit v_2 (die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in der Luft = 1 gesetzt), so ist $v_1 \lambda$ die Wellenlänge des ersten, $v_2 \lambda$ die Wellenlänge des zweiten Strahls, wenn durch λ die Wellenlänge in der Luft ausgedrückt wird. Dann ist

$\frac{d}{v_1 \lambda \cos w}$ die Anzahl der Wellenlängen, welche auf dem Wege des ersten Strahles liegen, während der zweite Strahl längs desselben Weges nur $\frac{d}{v_2 \lambda \cos w}$ Wellenlängen zählt. Die beiden Strahlen sind also in ihrem Gange um die Anzahl von

$$\vartheta = \frac{d}{\lambda \cos w} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

Wellenlängen verschieden. Aus dem Biot'schen Gesetz

$$\frac{1}{v_1^2} - \frac{1}{v_2^2} = \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2} \right) \sin u_1 \sin u_2$$

wo u_1 und u_2 die Winkel bezeichnen, welche der Strahl oS mit den secundären optischen Axen oA und oA' bildet, ergibt sich aber

$$\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} = \frac{\frac{1}{v_1^2} - \frac{1}{v_2^2}}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}} = \frac{\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2} \right) \sin u_1 \sin u_2}{\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}}.$$

Da der Punkt S , unserer Annahme gemäß, sehr nahe bei O liegt, so werden die Geschwindigkeiten der beiden daselbst austretenden Strahlen nur wenig differiren von den Geschwindigkeiten der zwei in der Richtung der Mittellinie durch den Krystall gegangenen Strahlen; wir können demnach ohne bedeutenden Fehler

$$\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$$

setzen, so dass wir

$$\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} = \frac{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a} + \frac{1}{b}} \sin u_1 \sin u_2$$

erhalten. Um ϑ zu kennen, bleibt jetzt nur noch $\cos w$ zu berechnen übrig. In den sphärischen Dreiecken sOa und sOa' (Fig. 1 Taf. I) ist aber $as = u_1$, $a's = u_2$, $Os = w$, $Oa = Oa' = \gamma$; ferner werde Winkel $aOs = \delta$ und folglich Winkel $a'O s = 180^\circ - \delta$ gesetzt; aus den beiden Gleichungen

$$\cos u_1 = \cos \gamma \cos w + \sin \gamma \sin w \cos \delta$$

$$\text{und } \cos u_2 = \cos \gamma \cos w - \sin \gamma \sin w \cos \delta$$

folgt alsdann

$$\cos w = \frac{\cos u_1 + \cos u_2}{2 \cos \gamma} = \frac{1}{2} (\cos u_1 + \cos u_2) \sqrt{\frac{1 - \frac{1}{a^2}}{1 - \frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2}}}$$

so daß

$$\vartheta = \frac{2d}{\lambda} \cdot \frac{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}}{\frac{1}{a} + \frac{1}{b}} \cdot \sqrt{\frac{1 - \frac{1}{b^2} - \frac{1}{c^2}}{1 - \frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}}} \cdot \frac{\sin u_1 \sin u_2}{\cos u_1 + \cos u_2}$$

gefunden wird. Weil jedoch die Winkel u_1 und u_2 sehr klein zu denken sind, so kann man ihre Cosinus $= 1$ und statt ihrer Sinus die Bogen setzen. Nach dieser Vereinfachung hat man:

$$\vartheta = \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{V(c^2 - a^2)(c^2 - b^2)}{c^2(a + b)} \cdot u_1 u_2 \quad (7)$$

wo jetzt u_1 und u_2 die Längen der Bogen as und $a's$, oder, was wegen der Kleinheit dieser Bogen auf dasselbe hinauskommt, die Längen der geraden Linien AS und AS' ausdrücken, nach derselben Einheit gemessen wie OA oder p in § 1. Der Gangunterschied ϑ behält also den gleichen Werth in allen jenen Punkten, für welche das Product $u_1 u_2$ constant bleibt; die Curven gleichen Gangunterschiedes sind demnach Lemniscaten, welche sich um die beiden Punkte A und A' als ihre Pole herumschlingen. Will man die Lage des Punktes S durch seine Polarcoordinaten $OS = \rho$ und Winkel $AOS = \delta$ ausdrücken, so erhält man aus

$$u_1^2 = p^2 + \rho^2 - 2p\rho \cos \delta$$

$$\text{und } u_2^2 = p^2 + \rho^2 + 2p\rho \cos \delta$$

sogleich

$$u, u_2 = \sqrt{p^2 + q^2 - 2p^2 q^2 \cos 2\delta}$$

also die Gleichung des Lemniscatensystems in Polarcordinaten:

$$\vartheta = \frac{2q}{\lambda} \sqrt{p^2 + q^2 - 2p^2 q^2 \cos 2\delta} \quad (8)$$

wo nur der Kürze wegen

$$\frac{\sqrt{(c^2 - a^2)(c^2 - b^2)}}{c^2(a + b)} = q$$

gesetzt wurde.

Die Gleichung des Lemniscatensystems in Orthogonalcoordinaten dagegen lautet:

$$[(p + x)^2 + y^2][(p - x)^2 + y^2] = \frac{\vartheta^2 \lambda^2}{d^2 q^2} \quad (9).$$

Daraus findet man die Tangente des Winkels, welchen die Berührungslinie in dem Punkte (x, y) einer Lemniscate mit der Abscissenaxe einschließt, wie folgt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x}{y} \cdot \frac{p^2 - x^2 - y^2}{p^2 + x^2 + y^2} \quad (10).$$

Durch denselben Punkt (x, y) geht aber auch eine der in Gleichung (1) enthaltenen Hyperbeln, wenn daselbst zu den gegebenen Werthen von x und y α so bestimmt gedacht wird, daß jene Gleichung erfüllt ist; substituirt man nun unter dieser Voraussetzung den Werth von p^2 aus Gleichung (1) in die vorstehende, so geht dieselbe über in:

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{y \lg 2 \alpha + x}{x \lg 2 \alpha - y} \quad (11).$$

Vergleicht man dieses Resultat mit Gleichung (5) in §. 1., so erkennt man, daß jede Hyperbel der Gleichung (1) jede Lemniscate der Gleichung (9) rechtwinklig durchschneidet, d. h. die Curven gleicher Oscillationsrichtung sind die rechtwinkligen Trajectorien zu den Curven gleichen Gangunterschiedes, und umgekehrt. Denkt man sich daher alle zu den stetig aufeinander folgenden Werthen von ϑ gehörigen Lemniscaten, und auch alle zu den stetig aufeinanderfolgenden Werthen von α gehörigen Hyperbeln con-

struirt, so wird das Gesichtsfeld durch diese beiden Curvensysteme in unendlich viele unendlich kleine rechteckige Feldchen zerschnitten.

Um diejenigen Punkte irgend einer Lemniscate zu finden, welche am weitesten oder am wenigsten weit von der Abscissenaxe entfernt sind, d. h. also die Maxima oder Minima der Ordinate y , muß man $\frac{dy}{dx}$ (Gleichung 10) gleich Null setzen ($\frac{dy}{dx} = \frac{1}{0}$ gesetzt, liefert weder Maxima noch Minima); man erhält dadurch entweder

$$x^2 + y^2 = p^2 \quad (12)$$

oder

$$x = 0 \quad (13).$$

Die erstere Gleichung, welche bloß Maxima giebt, sagt aus, daß dieselben auf einem Kreise liegen, welcher von O aus mit dem Radius p beschrieben wurde (vergl. Fig. 5 Taf. I), oder mit andern Worten, *dieser Kreis ist, für alle Lemniscaten, welche er durchschneidet, der geometrische Ort ihrer Ordinatenmaxima.*

In einem jeden Maximum ist die Berührungslinie, oder das ihr angehörende Element der Curve, mit der Abscissenaxe parallel. Da nun die Lemniscaten von den Hyperbeln senkrecht durchschnitten werden, so müssen die Tangenten der Hyperbeln da, wo diese durch die Maximalpunkte der Lemniscaten hindurchgehen, oder, was dasselbe ist, wo sie dem eben genannten Kreise begegnen, mit der Ordinatenaxe parallel seyn: eine jede Hyperbel kommt daher der Ordinatenaxe am nächsten da, wo sie jenen Kreis durchschneidet, so daß *der nämliche Kreis auch der geometrische Ort aller jener Hyperbelpunkte ist, deren Abscissen Minima sind.* Da jeder dieser Punkte (z. B. D Fig. 2 Taf. I) vom Mittelpunkte O eben so weit entfernt ist wie der Punkt A , so muß er zu diesem symmetrisch liegen in Bezug auf die Hyperbelaxe OC , und seine Tangente DE muß diese Axe im nämlichen Punkte E treffen, wie die Tangente AS . Man findet daher den Punkt D als Durchschnittspunkt des Kreises

AD mit einer Geraden, welche durch E parallel zur Ordinatenaxe gezogen wird.

Diejenigen Lemniscaten, deren Maxima auf dem Kreise (12) liegen, haben ihre Minima in der Ordinatenaxe, für $x=0$; für alle übrigen Lemniscaten liefert $x=0$ nur Maxima.

Für die Maxima und Minima muß natürlich auch der in (11) enthaltene Werth von $\frac{dy}{dx}$, weil er ja identisch ist mit demjenigen der Gleichung (10), verschwinden, d. h. es muß

$$y \operatorname{tg} 2\alpha + x = 0$$

oder

$$y = -\frac{1}{\operatorname{tg} 2\alpha} \cdot x \quad (14)$$

seyn. Diese Gleichung stellt aber eine Gerade vor, welche durch den Anfangspunkt geht und senkrecht steht auf einer andern, die mit der Abscissenlinie den Winkel 2α bildet. Denkt man sich nun durch das Maximum irgend einer Lemniscate, also durch den Punkt D , wo sie vom obigen Kreis geschnitten wird, auch eine unserer Hyperbeln gezogen, so bildet ihre Tangente im Punkte A mit der Abscissenaxe den Winkel 2α ; fällt man auf diese Tangente von O aus eine Senkrechte, so trifft diese den Kreis gerade im Maximum D der Lemniscate; diesen Punkt D , welcher zugleich dem Abscissenminimum der Hyperbel entspricht, kann man daher für eine Hyperbel von gegebener Asymptotenrichtung α auch finden, wenn man auf die nach §. (1) construirte Tangenten AS vom Anfangspunkt die Senkrechte OD zieht und dieselbe $= p$ macht.

Da die gerade Linie, welche den Kreis in D berührt, senkrecht steht zum Radius OD , so läuft sie folglich parallel mit der Geraden AS , welche die durch den nämlichen Punkt D gehende Hyperbel in A berührt. Eine jede Lemniscate wird daher von unserem Kreise unter demselben Winkel geschnitten, unter welchem die zugehörige Hyperbel die Abscissenaxe schneidet.

§. 3. Die Intensität.

Es sey, wie vorher, α (Fig. 3 Taf. I), der Winkel, welchen die eine der beiden in dem beliebigen Punkte S stattfindenden Schwingungsrichtungen mit der Abscissenaxe OX einschließt, während die andere zu jener senkrecht steht; sey ferner φ der Winkel, den die Oscillationsrichtung der ersten Turmalinplatte mit der Abscissenaxe bildet, so wird ein durch dieselbe durchgegangener und demnach mit der Schwingungsrichtung φ an der Krystallplatte anlangender Strahl, dessen Vibrationsintensität gleich A sey, in zwei Strahlen zerlegt, von denen der eine nach α , der andere senkrecht dazu schwingt. Wenn wir von der ungleichen Schwächung, welche die beiden Strahlen beim Durchgang durch die Krystallplatte erleiden, und von der Absorption der Turmaline ganz absehen, so gelangen dieselben zum zweiten Turmalin mit den Vibrationsintensitäten:

$$A \cos(\varphi - \alpha) \\ \text{und } A \sin(\varphi - \alpha)$$

Bezeichnen wir ferner mit $2\pi g$ die Phase des einen und mit $\pm 2\pi \vartheta$ den Phasenunterschied der beiden Strahlen, so sind in einem beliebigen Augenblick ihre Schwingungsgeschwindigkeiten:

$$A \cos(\varphi - \alpha) \sin 2\pi g \\ \text{und } A \sin(\varphi - \alpha) \sin 2\pi(g \pm \vartheta).$$

Ist nun ψ der Winkel der Oscillationsrichtung des zweiten Turmalins mit der Abscissenaxe, so besitzen die beiden Strahlen, auf diese Richtung reducirt, nach ihrem Durchgange durch den Turmalin die Schwingungsgeschwindigkeiten:

$$A \cos(\varphi - \alpha) \cos(\psi - \alpha) \sin 2\pi g \\ \text{und } A \sin(\varphi - \alpha) \sin(\psi - \alpha) \sin 2\pi(g \pm \vartheta)$$

Da die zwei Strahlen jetzt in der gleichen Ebene schwingen, so können sie interferiren; die Oscillationsgeschwindigkeit des resultirenden Strahls wird erhalten, wenn man diejenigen der Componenten addirt, sie ist also gleich

$$A[\cos(\varphi - \alpha) \cos(\psi - \alpha) \sin 2\pi g \\ + \sin(\varphi - \alpha) \sin(\psi - \alpha) \sin 2\pi(g \pm \vartheta)],$$

oder wenn man $\sin 2\pi(g \pm \vartheta)$ entwickelt:

$$A[\cos(\varphi - \alpha)\cos(\psi - \alpha) + \sin(\varphi - \alpha)\sin(\psi - \alpha)\cos 2\pi\vartheta]\sin 2\pi g \\ \pm A\sin(\varphi - \alpha)\sin(\psi - \alpha)\sin 2\pi\vartheta\cos 2\pi g. \\ \text{Setzt man nun} \\ A[\cos(\varphi - \alpha)\cos(\psi - \alpha) + \sin(\varphi - \alpha)\sin(\psi - \alpha)\cos 2\pi\vartheta] = J\cos 2\pi\eta \\ \text{und} \\ A\sin(\varphi - \alpha)\sin(\psi - \alpha)\sin 2\pi\vartheta = J\sin 2\pi\eta$$

so findet man die Lichtstärke J^2 des resultirenden Strahls, wenn man die Quadrate der beiden letzteren Gleichungen addirt; nach einigen naheliegenden Reductionen ergibt sich:

$$J^2 = A^2[\cos^2(\varphi - \psi) - \sin 2(\varphi - \alpha)\sin 2(\psi - \alpha)\sin^2\pi\vartheta] \quad (15).$$

Das erste Glied in der Klammer hängt bloß ab von der Stellung der Turmaline gegen einander und liefert gleichsam den Grundton des ganzen Gemäldes, welcher bei Abwesenheit der Krystallplatte und alleinigem Vorhandenseyn der Turmalinplatten überall gleichmäßig verbreitet wäre; im zweiten aus drei Factoren bestehenden Gliede geben die beiden ersten zusammengehörigen den Einfluss an, welchen die jeweilige Stellung der beiden Turmaline gegen die Krystallplatte auf die Erscheinung ausübt; der dritte Factor endlich giebt Rechenschaft über die Modificationen, welche durch Gangunterschied und Wellenlänge hervorgebracht werden.

Denkt man sich in der Formel (15) J^2 constant, so ist sie die Gleichung der *Curven gleicher Intensität*. Es wäre leicht aus dem Vorhergehenden α und ϑ in Orthogonal- oder Polarcoordinaten auszudrücken, und so die Gleichung der Intensitätscurven in einem dieser beiden gebräuchlichsten Coordinatensysteme zu erhalten. Da aber einem jeden Werthe von α eine der oben besprochenen Hyperbeln, einem jeden Werthe von ϑ aber eine bestimmte Lemniscate entspricht, so können wir einen jeden Punkt des Bildes als den Durchschnittspunkt einer solchen Hyperbel mit einer Lemniscate ansehen, und haben sonach in (15)

die Gleichung der Intensitätscurven in einem eigenthümlichen Coordinatensystem.

Wir haben oben unter φ den Winkel verstanden, welchen die Oscillationsrichtung des *ersten* Turmalins mit der Abscissenaxe bildet, unter ψ dagegen den entsprechenden Winkel der *zweiten* Turmalinplatte. Die bloße Ansicht der Formel (15) lehrt aber, daß man, ohne die Erscheinung im mindesten zu ändern, φ und ψ mit einander vertauschen kann, daß es somit gleichgiltig ist, auf welche von den beiden Turmalinplatten wir φ und ψ beziehen. Sowohl φ als ψ mögen von der positiven x -Axe aus gegen die positive Y -Axe hin von 0° bis 360° gezählt werden; denken wir uns nun durch den Anfangspunkt O (Fig. 4 Taf. I) die Oscillationsrichtung $\varphi\varphi'$ und $\psi\psi'$ der beiden Turmaline gezogen, so könnten wir zur näheren Bestimmung der Richtungen φ und ψ unter den vier Combinationen $O\varphi$ und $O\psi$, $O\varphi$ und $O\psi'$, $O\varphi'$ und $O\psi$, $O\varphi'$ und $O\psi'$ eine beliebige auswählen; wir wollen immer diejenige nehmen, welche φ (in Fig. 4 Taf. I Winkel $XO\varphi$) größer als ψ (Winkel $XO\psi$) und zugleich $\varphi - \psi$ (oder Winkel $\varphi O\psi$) kleiner als 90° ergibt. Dabei kann α beliebig weit, positiv in der nämlichen Richtung wie φ und ψ , negativ in der entgegengesetzten Richtung herumgezählt werden.

Die Intensität wird nun gleich $A^2 \cos^2(\varphi - \psi)$, d. h. gleich derjenigen, welche die Turmaline ohne Dazwischenkunft der Krystallplatte zeigen würden, in allen jenen Punkten für welche $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha) \sin^2 \pi \vartheta = 0$ ist; dieses geschieht erstens, wenn $\sin^2 \pi \vartheta = 0$, oder wenn ϑ (Null oder) eine ganze Zahl ist; die Lemniscaten aa , bb , $cc \dots$ (Fig. 5 Taf. I) also deren Lichtstrahlen um eine ganze Anzahl von Wellenlängen differiren, zeigen in allen ihren Punkten die gleiche Lichtstärke $A^2 \cos^2(\varphi - \psi)$. Dieses Lemniscatensystem wollen wir die *Hauptlemniscaten* nennen. — Das obige Product wird ferner Null, sobald entweder $\sin 2(\varphi - \alpha)$, oder $\sin 2(\psi - \alpha)$ verschwindet, d. h. entweder für $\alpha = \varphi$, oder für $\alpha = \psi$; die nämliche

Licht-
den H-
tolen
richtun-
Hyper-
mit φ
sind, d
 $\alpha = \psi$
außer
zum V
nämlich
berück-
Das
so lang
positiv
beider
ter 90
tolen i
Intensi
sem V
 $\varphi + 9$
sey sei
oder z
oder z
Das ob
 $\varphi - 9$
schen
und ψ
 $A^2 \cos$
allen I
 $\varphi O\varphi$
wie ge
tionseh
dermal
tolen i
gen un
tungen

Lichtstärke $A' \cos^2(\varphi - \psi)$ findet demnach auch statt auf den Hyperbeln BB' und CC' (Fig. 5 Taf. I), deren Asymptoten parallel (und senkrecht) sind zu den Schwingungsrichtungen der beiden Turmaline. Wir wollen diese beiden Hyperbeln, deren Asymptoten in Fig. 4 Taf. I für die erste mit $\varphi\varphi'$ und $\pi\pi'$, für die zweite mit $\psi\psi'$ und $\varrho\varrho'$ bezeichnet sind, die *Haupthyperbeln* nennen. Die Werthe $\alpha = \varphi \pm 90^\circ$, $\alpha = \psi \pm 90^\circ$, $\alpha = \varphi \pm 180^\circ$, $\alpha = \psi \pm 180^\circ$ etc., welche ausser den oben genannten $\sin 2(\varphi - \alpha)$ und $\sin 2(\psi - \alpha)$ zum Verschwinden bringen, würden augenscheinlich zu den nämlichen zwei Hyperbeln führen, und können somit unberücksichtigt bleiben.

Das Product $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ bleibt negativ, so lange α zwischen φ und ψ liegt; denn alsdann ist $\varphi - \alpha$ positiv, $\psi - \alpha$ aber negativ, während die absoluten Werthe beider Differenzen, wegen $\varphi - \psi < 90^\circ$, um so mehr unter 90° bleiben. Auf allen Hyperbeln also, deren Asymptoten in den Winkel $\varphi O\psi$ (Fig. 4, Taf. I) fallen, ist die Intensität grösser als $A' \cos^2(\varphi - \psi)$ oder mindestens diesem Werthe gleich; dasselbe findet statt, wenn α zwischen $\psi + 90^\circ$ und $\varphi + 90^\circ$, d. h. in den Winkel $\varrho O\pi$ ($\pi\pi'$ sey senkrecht zu $\varphi\varphi'$, $\varrho\varrho'$ senkrecht zu $\psi\psi'$ errichtet) fällt oder zwischen $\psi - 90^\circ$ und $\varphi - 90^\circ$ (Winkel $\varrho'O\pi'$), oder zwischen $\psi + 180^\circ$ und $\varphi + 180^\circ$ (Winkel $\varphi'O\psi'$). Das obige Product wird dagegen positiv, wenn α zwischen $\varphi - 90^\circ$ und ψ , oder zwischen φ und $\psi + 90^\circ$, oder zwischen $\varphi + 90^\circ$ und $\psi + 180^\circ$, oder zwischen $\varphi + 180^\circ$ und $\psi + 270^\circ$ fällt; die Intensität ist daher kleiner als $A' \cos^2(\varphi - \psi)$ oder höchstens gleich diesem Werthe auf allen Hyperbeln, deren Asymptoten in die Winkel $\pi'O\psi$, $\varphi O\varrho$, $\pi O\psi'$ und $\varphi'O\varrho'$ hineinfallen. Da die Oscillationen wie gewöhnlich angenommen wird, senkrecht zur Polarisationssebene erfolgen, so können wir diese Resultate folgendermassen ausdrücken: *Auf allen Hyperbeln, deren Asymptoten in die spitzen Scheitelwinkel der Oscillationsrichtungen und in die spitzen Scheitelwinkel der Polarisationsrichtungen der beiden Turmaline hineinfallen, ist die Lichtstärke*

größer als diejenige, welche ohne die Krystallplatte wahrgenommen würde, oder mindestens dieser gleich ¹⁾); kleiner dagegen oder höchstens ihr gleich ¹⁾ auf sämtlichen Hyperbeln, deren Asymptoten in die spitzen Scheitelwinkel fallen, welche die Oscillationsrichtung einer jeden Turmalinplatte mit der Polarisationsrichtung der andern macht. In Fig. 4 Taf. I sind des bessern Ueberblicks wegen die Scheitelwinkel, welche die Asymptoten der dunkleren Hyperbeln enthalten, durch Schattirung vor denjenigen ausgezeichnet, welche die Asymptoten der helleren Hyperbeln in sich fassen.

Die Hyperbeln aber, welche der erstgenannten Reihe von Asymptoten zugehören, liegen in den Scheiteltäumen BAC und $B'AC'$ (Fig. 5 Taf. I) während der zweiten Reihe von Asymptoten die Hyperbeln entsprechen, deren Zweige in die Scheiteltäume BAC'' und $B'AC''$ hineinfallen. Die größere Intensität herrscht demnach zwischen den beiden Haupthyperbeln, die kleinere außerhalb derselben. Unter dem Raume »zwischen« den beiden Haupthyperbeln verstehen wir dabei stets denjenigen, welchen die ψ -Hyperbel ($\psi < \varphi$) beschreiben würde, wenn man sie, in der Richtung von der positiven x -Axe gegen die positive y -Axe drehend, allmählich in die φ -Hyperbel übergehen liesse.

Da nach §. 1. im Punkte A die eine Haupthyperbel (d. h. ihre Tangente in diesem Punkte) mit der Abscissenaxe den Winkel 2ψ , die andere dagegen den Winkel 2φ bildet, so folgt, daß die beiden Haupthyperbeln in ihrem Durchkreuzungspunkte A einen Winkel mit einander machen, welcher doppelt so groß ist, als der spitze Winkel zwischen den Oscillationsrichtungen der beiden Turmaline, nämlich gleich $2(\varphi - \psi)$.

Ist daher der Winkel $\varphi - \psi$ der Turmaline gleich Null, so ist es auch derjenige der beiden Haupthyperbeln, und beide verschmelzen in eine einzige; der hellere Raum zieht sich demnach jetzt auf diese einzige Haupthyperbel zusammen, auf welcher, so wie auf den Hauptlemniscaten, die

1) Das Letzere nämlich nur auf den Haupthyperbeln BB' und CC' und auf den Hauptlemniscaten aa , bb , cc ... (Fig. 5 Taf. I).

größtmögliche Helligkeit A^2 herrscht. In allen übrigen Punkten des Bildes ist die Intensität geringer als jene, d. h. der dunklere Raum nimmt in diesem Falle die gesammte Bildfläche ein.

Der hellere Raum gewinnt an Breite, wenn der Winkel der Turmaline zunimmt; bilden die Schwingungsrichtungen der Turmaline einen Winkel von 45° mit einander so stehen die Haupthyperbeln im Punkte A auf einander senkrecht, und die Intensität auf ihnen sowie auf den Hauptlemniscaten beträgt $\frac{1}{2}A^2$.

Der hellere Raum wächst fortwährend an Breite, bis $\varphi - \psi = 90^\circ$, als $2(\varphi - \psi) = 180^\circ$ wird. Auch jetzt fallen, wie Anfangs, die beiden Haupthyperbeln in eine einzige zusammen, ihre entsprechenden Schenkel aber bilden einen geraden Winkel mit einander, d. h. sie laufen von A aus nach entgegengesetzten Richtungen. Der dunkle Raum zieht sich dadurch auf die nun einzige Haupthyperbel zusammen, welche nebst den Hauptlemniscaten die kleinstmögliche Intensität Null aufweist. In allen übrigen Punkten des Bildes ist die Lichtstärke größer als Null, d. h. der hellere Raum ist jetzt über die ganze Bildfläche ausgebreitet.

Wenn also der Winkel der Turmaline von 0° bis 45° wächst, so nimmt die Beleuchtung der Haupthyperbeln und Hauptlemniscaten von A^2 bis $\frac{1}{2}A^2$ ab; sie nimmt weiter von $\frac{1}{2}A^2$ bis 0 ab, wenn der Winkel der Turmaline von 45° bis 90° zunimmt. Dabei behalten die Hauptlemniscaten ihre Gestalt und Lage unverändert bei, während die Haupthyperbeln, Anfangs zusammenfallend, immer weiter auseinander treten, bei $\varphi - \psi = 45^\circ$ auf einander senkrecht stehen und endlich bei $\varphi - \psi = 90^\circ$ nach entgegengesetzter Richtung über einander zu liegen kommen.

Denkt man sich in jedem Punkte des Bildes die Lichtstärke als Ordinate senkrecht errichtet, so geben die Gipfelpunkte der Ordinaten eine krumme Oberfläche, ein „Lichtgebirge“. Die Hauptlemniscaten aa , bb , $cc \dots$ (Fig. 5 Taf. I) und die Haupthyperbeln BB' , CC' stellen dann gleich-

sam ein horizontal verlaufendes Straßennetz vor, welches das ganze Terrain in Felder wie $mnpq$ und $pqrs$ zerschneidet (es werde dabei $\varphi - \psi > 0^\circ$, aber $< 90^\circ$ angenommen, also nicht $= 0^\circ$ und nicht $= 90^\circ$). Ueber jedem Felde wie $mnpq$, welches in einen der helleren Scheitelräume BAC und $B'AC'$ fällt, erhebt sich ein Lichtberg über das Niveau des Straßennetzes; jedes Feld dagegen, welches wie $pqrs$ in einem der dunkleren Scheitelräume BAC und $B'AC'$ liegt, umschliesst ein muldenförmiges Thal, welches sich unter das Niveau der Straßen hinabsenkt.

Sind die Turmaline parallel gestellt ($\varphi - \psi = 0$), so bilden die Hauptlemniscaten sammt der nun einzigen Haupthyperbel das Straßennetz; Berge sind jetzt keine mehr vorhanden, sondern in jedes Feld senkt sich ein Thal hinab.

Sind die Turmaline rechtwinklig gekreuzt, so besteht das Straßennetz ebenfalls nur aus den Hauptlemniscaten und einer einzigen Haupthyperbel; über jedem Felde steigt ein Lichtberg empor, während Thäler gar nicht vorhanden sind: —

Maxima der Lichtstärke treten ein in allen jenen Punkten, für welche das Product $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha) \sin^2 \pi \vartheta$ seinen größten negativen Werth erreicht; dieses wird offenbar dann stattfinden, wenn gleichzeitig der immer positive Factor $\sin^2 \pi \vartheta$ seinen größten Werth 1 und das Product $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ seinen größten negativen Werth annimmt. Nun ist aber $\sin^2 \pi \vartheta$ ein Maximum, so oft ϑ ein ungerades Vielfaches von $\frac{1}{2}$ wird; die Maxima der Lichtstärke liegen daher auf jenen Lemniscaten, welche einem Gangunterschied von einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen entsprechen. Das Product $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ dagegen erreicht seinen größten negativen Werth, wenn seine beiden Factoren gleich, aber von entgegengesetztem Vorzeichen sind, also wenn

$\sin 2(\varphi - \alpha) = - \sin 2(\psi - \alpha)$ ist; dieser Gleichung wird zunächst genügt durch

$$2(\varphi - \alpha) = - 2(\psi - \alpha)$$

woraus sich

ergiebt; die Maxima liegen daher auch auf jener Hyperbel deren eine Asymptote $\sigma\sigma'$ (Fig. 4 Taf. I) den spitzen Winkel der Oscillationsrichtungen der Turmaline, und deren andere $\tau\tau'$ demnach den spitzen Winkel ihrer Polarisationsrichtungen halbirt. Die übrigen Werthe von α , welche noch ausserdem der obigen Gleichung genügen, würden sämtlich zu der nämlichen Hyperbel führen, welche wir die *Maximum-Hyperbel* nennen wollen. Aus dem, was oben über die Tangentenrichtung im Punkte A gelehrt worden ist, ergiebt sich leicht, dass die *Maximum-Hyperbel* im Pole A den Winkel der beiden Haupthyperbeln halbirt.

Minima der Lichtstärke treten ein, wenn wiederum $\sin^2 \pi \vartheta = 1$ ist, dagegen $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ seinen größten positiven Werth hat. Dazu ist aber nöthig, dass $\sin 2(\varphi - \alpha) = \sin 2(\psi - \alpha)$ werde; dies wird erreicht, wenn

$$2(\varphi - \alpha) = 180^\circ - 2(\psi - \alpha)$$

d. h. $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi) - 45^\circ$ genommen wird. Die Intensitätsminima liegen demnach zwar auf den nämlichen schon oben gefundenen Lemniscaten (welche wir deswegen *Maximum- und Minimum-Lemniscaten* nennen), aber da, wo sie von einer Hyperbel getroffen werden, deren eine Asymptote $\chi\chi'$ (Fig. 4 Taf. I) den spitzen Winkel $\varphi O \varphi$ zwischen der Oscillationsrichtung des einen und der Polarisationsrichtung des andern der beiden Turmaline halbirt, so dass ihre andere Asymptote $\omega\omega'$ den entsprechenden Winkel $\psi O \psi'$ halbiren muss. Ausser dieser *Minimum-Hyperbel* giebt es, wie man sich leicht überzeugen kann, keine andere. Die Minimumhyperbel halbirt im Punkte A den Nebenwinkel desjenigen, welchen daselbst die beiden Haupthyperbeln einschliessen. Da die Asymptoten der Maximum- und der Minimumhyperbel einen Winkel von 45° mit einander bilden, so müssen diese beiden Hyperbeln im Pole A stets zu einander senkrecht stehen.

Die Maximum- und Minimumlemniscaten sind in Fig. 5 Taf. I punktirt angegeben. DD' stellt die Maximum-, EE'

die Minimum-Hyperbel vor; die Durchschnittspunkte der Hyperbel DD' mit jenen Lemniscaten sind die Punkte grösster, die Durchschnittspunkte der Hyperbel EE' mit denselben die Punkte kleinster Lichtstärke. Kehren wir zu unserem Gleichniß vom Lichtgebirge zurück, so projectiren sich in jenen Punkten die Gipfel der Lichtberge, in diesen aber die tiefsten Stellen der Lichtthäler.

Setzt man $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi)$ und $\sin^2 \pi \vartheta = 1$ in den Ausdruck $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 1(\psi - \alpha) \sin^2 \pi \vartheta$ ein, so wird derselbe $= -\sin^2(\varphi - \psi)$, und man findet die Intensitätsmaxima $= A^2$, d. h. gleich der vollen Lichtstärke, welche die parallelen Turmaline für sich durchlassen würden. Für $\sin^2 \pi \vartheta = 1$ und $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi) - 45^\circ$ aber wird jener Ausdruck $= +\cos^2(\varphi - \psi)$, und die Intensitätsminima ergeben sich gleich Null. Längs der Maximum-Hyperbel zeigt daher das Bild eine Reihe möglichst hell glänzender, längs der Minimum-Hyperbel dagegen eine Reihe vollkommen schwarzer Punkte. — $\sin^2 \pi \vartheta = 1$ $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \psi)$

Bisher haben wir als Curven gleicher Intensität nur das System der Hauptlemniscaten sammt den beiden Haupthyperbeln kennen gelernt, für welche der Ausdruck $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha) \sin^2 \pi \vartheta$ Null ist. Ausserdem haben aber noch alle jene Punkte unter sich die gleiche Lichtstärke, für welche dieser Ausdruck den nämlichen positiven oder negativen Werth erlangt. So lange derselbe negativ, aber $> -\sin^2(\varphi - \psi)$ bleibt, liefert er uns die zwischen den beiden Haupthyperbeln eingeschlossenen helleren Curven; die Intensitätscurven des dunkleren Raumes gehen aus ihm hervor, wenn derselbe positiv aber kleiner als $\cos^2(\varphi - \psi)$ ist.

Nehmen wir zunächst an, es sey $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin(\psi - \alpha) \sin^2 \pi \vartheta = -K^2$ (16) wo unter $-K^2$ ein Werth verstanden wird, welcher der ersteren Bedingung genügt (es sey nämlich $K^2 > 0$, aber $< \sin^2(\varphi - \psi)$), so ist diese Gleichung diejenige der helleren Intensitätscurven. Setzt man für α einen bestimmten Werth $\varphi + \alpha'$ (wo $\alpha' > 0$, aber $< \varphi - \psi$ ist), welcher $\sin 2(\varphi - \alpha)$ $\sin 2(\psi - \alpha)$ negativ und $< -K^2$ macht, so entspricht die-

sem eine unserer Hyperbeln; gesetzt, es sey alsdann ϑ' ein Werth von ϑ , welcher für $\alpha = \psi + k'$ die Gleichung (16) erfüllt; so wird dieselbe nothwendig auch für $\vartheta = m + \vartheta'$ und für $\vartheta = n - \vartheta'$ identisch; unter m und n beliebige positive ganze Zahlen verstanden. Es lassen sich daher (weil statt n auch $m + 1$ gesetzt werden kann) in jedem Felde $mnpq$ (Fig. 5 Taf. 1) im Allgemeinen zwei Lemniscaten angeben, deren Durchschnittspunkte mit einer gegebenen Hyperbel die Intensität

$$J^2 = A^2 [\cos^2(\varphi - \psi) + k^2]$$

aufweisen. Diese beiden Lemniscaten differiren hinsichtlich ihres Gangunterschieds um gleichviel von den beiden Hauptlemniscaten ($\vartheta = m$ und $\vartheta = m + 1$), welche das Feld begrenzen. Den nämlichen Werth $-\sin 2(\varphi - \psi - \alpha) \sin 2\alpha$, welchen $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ für $\alpha = \psi + \alpha'$ annimmt, verlangt dieser Ausdruck auch für $\alpha = \varphi - \alpha'$; es giebt daher außer der zuerst angenommenen Hyperbel noch eine, welche mit den nämlichen beiden Lemniscaten Durchschnittspunkte von der Intensität J^2 liefert; die Schwingungsrichtungen dieser zwei Hyperbeln weichen von denjenigen der Haupthyperbeln um gleichviel ab; diese Abweichungen bei beiden im Sinne der Annäherung an die Oscillationsrichtung der Maximumhyperbel verstanden. Nur für diejenigen beiden Hyperbeln, welche bereits

$$\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha) = -K^2 \quad (17)$$

machen, erhält man in jedem Felde nur eine Lemniscate, nämlich die dasselbe durchsetzende Maximum- und Minimum-Lemniscate, weil für diese $\sin^2 \pi \vartheta = 1$ ist. Wäre aber

$$\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha) > K^2$$

so kann durch keinen Werth von ϑ mehr der Gleichung (16) genügt werden. Wir sehen daraus, daß alle Curven von der Intensität J^2 zwischen den beiden Hyperbeln, welche der Gleichung (17) genügen, eingeschlossen sind, und von ihnen in den Punkten berührt werden, wo sie den Maximum- und Minimum-Lemniscaten begegnen. (Siehe Fig. 5 Taf. 1 FF und GG).

Setzt man $\alpha' = \frac{1}{2}(\varphi - \psi)$, so fallen die beiden Werthe

$\varphi - \alpha'$ und $\psi + \alpha'$ in den einzigen $\frac{1}{2}(\varphi + \psi)$ zusammen; statt der obigen zwei Hyperbeln ($\alpha = \psi + \alpha'$ und $\alpha = \varphi - \alpha'$) erhält man jetzt nur noch eine einzige, nämlich die Maximumhyperbel, für welche der Ausdruck $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ seinen größten negativen Werth $-\sin^2(\varphi - \psi)$ erlangt. Auf der Maximumhyperbel muß daher $\sin^2 \pi \vartheta$ seinen kleinsten Werth erreichen, nämlich denjenigen, welcher der Gleichung

$$\sin^2(\varphi - \psi) \sin^2 \pi \vartheta = K^2 \quad (18)$$

genügt. Für Werthe von ϑ , welche $\sin^2 \pi \vartheta$ noch kleiner machen, gibt es alsdann keine Punkte mehr von der verlangten Intensität J'' , und man sieht, daß innerhalb eines Feldes zwei von den begrenzenden Hauptlemniscaten um den gleichen Gangunterschied abweichende Lemniscaten je eine Curve gleicher Intensität zwischen sich schließen, und dieselbe in den beiden Punkten berühren, wo sie mit der Maximumhyperbel zusammentreffen.

Es ist klar, daß für die dunkleren Intensitätscurven, welche den positiven Werthen von $\sin 2(\varphi - \alpha) \sin 2(\psi - \alpha)$ entsprechen, die Discussion in gleicher Weise geführt werden kann und daß sich das Resultat von dem oben ausgesprochenen nur dadurch unterscheiden wird, daß in demselben »Minimum-« statt »Maximum-Hyperbel« zu setzen ist.

Die Curven gleicher Intensität (die Horizontalcurven unseres Lichtgebirges) schlingen sich demnach innerhalb eines jeden Feldes als geschlossene Curven um die Maxima oder Minima herum. —

Es erübrigt jetzt nur noch über die Construction der Fig. 5. Taf. I, noch dasjenige nachzutragen, was nicht unmittelbar aus der vorhergehenden Discussion zu entnehmen ist. Diese Figur stellt die Erscheinung dar, welche eine Salpeterplatte von 1^{mm} Dicke im homogen gelben Lichte der Kochsalzflamme (Fraunhofer'sche Linie D) zeigt, wenn die Schwingungsrichtungen der beiden Turmaline einen Winkel von 45° mit einander bilden. Setzt man die optischen Constanten des Salpeters, nämlich $a = 0,6643$, $b = 0,6646$, $c = 0,7502$, in die Formel (6), so findet man

p proportional der Zahl 0,009465, während gleichzeitig $q = 0,1622$ sich ergibt. Da ferner $d = 1^{\text{mm}}$ und $\lambda = 0^{\text{mm}},000588$ beträgt, so findet sich $\frac{\lambda}{dq} = 0,00363$. Mittelst dieser Werthe wurden sodann einzelne Coordinatenwerthe sowohl der Haupt- als auch der Maximum- und Minimum-Lemniscaten aus den Formeln des §. 2 berechnet, nachdem dieselben zuvor so eingerichtet worden waren, daß sie $p = 5$ (Centimeter) und alle übrigen Längen in demselben Verhältniß vergrößert ergaben. Mit Hülfe der berechneten Punkte konnten sodann die genannten zwei Lemniscatensysteme leicht entworfen werden.

Es wurden dann ferner $\varphi = 75^\circ$, $\psi = 30^\circ$, also $\varphi - \psi = 45^\circ$ angenommen; für die beiden Haupthyperbeln BB' und CC' wurden daraus die Axenrichtungen $\beta = 30^\circ$ und $\beta = -15^\circ$ mit den zugehörigen Halbaxen $r = 3,53$ und $r = 4,65$ gefunden. Der Maximumhyperbel DD' entspricht als Asymptotenrichtung der Werth $\alpha = 52\frac{1}{2}^\circ$, die Axenrichtung $\beta = 7\frac{1}{2}^\circ$, die Halbaxe $r = 4,91$, während der zu ihr senkrechten Minimumhyperbel EE' die Werthe $\alpha = 7\frac{1}{2}^\circ$, $\beta = -37\frac{1}{2}^\circ$, $r = 2,54$ zukommen.

Die Intensität der Maxima ist A^2 , diejenige der Minima Null, die Haupthyperbeln und Hauptlemniscaten besitzen die Lichtstärke $\frac{1}{4}A^2$. Es wurden nun noch diejenigen Intensitätscurven angegeben, welchen die Lichtstärke $\frac{3}{4}A^2$ und $\frac{1}{4}A^2$ zukommt. Von jeder dieser Curven wurden zunächst vier Punkte bestimmt, nämlich erstlich diejenigen beiden, welche auf der Maximum- oder Minimumhyperbel liegen, und dann noch die auf den Maximum- und Minimumlemniscaten gelegenen. Die letzteren erhält man sämmtlich auf einmal, wenn man die vier Hyperbeln construirt, welche aus den Gleichungen:

$$\sin 2(75^\circ - \alpha) \sin 2(30^\circ - \alpha) = -\frac{1}{4} \quad \text{und} \quad \sin 2(75^\circ - \alpha) \sin 2(30^\circ - \alpha) = +\frac{1}{4}$$

hervorgehen, als Durchschnittspunkte dieser Hyperbeln mit jenen Lemniscaten. Diese Hyperbeln sind für den helleren Raum FF' ($\alpha = 67\frac{1}{2}^\circ$, $\beta = 22\frac{1}{2}^\circ$, $r = 4,20$) und GG'

($\alpha = 37\frac{1}{2}^\circ$, $\beta = -7\frac{1}{2}^\circ$, $r = 4,91$), für den dunkleren Raum dagegen HH' ($\alpha = 22\frac{1}{4}^\circ$, $\beta = -22\frac{1}{4}^\circ$, $r = 4,20$) und JJ' ($\alpha = 82\frac{1}{4}^\circ$, $\beta = 37\frac{1}{2}^\circ$, $r = 2,51$). Man erkennt aus diesen Werthen, daß die Hyperbeln FF' und HH' die gleiche Halbaxe haben und im Punkte A auf einander senkrecht stehen; auch GG' und JJ' stehen auf einander senkrecht, hinsichtlich der GröÙe ihrer Halbaxe stimmt aber die erstere mit der Maximumhyperbel DD' , die letztere mit der Maximumhyperbel EE' überein. Nachdem nun auch noch die auf der x -Axe und y -Axe gelegenen Punkte der Intensitätscurven bestimmt waren, konnten dieselben leicht aus freier Hand entworfen werden; dabei wurden die helleren Curven (Lichtstärke $\frac{3}{4}A^2$) nur leicht, die dunkleren aber (Lichtstärke $\frac{1}{4}A^2$) stark ausgezogen. Unter den letzteren ist besonders merkwürdig die in der Mitte des Bildes befindliche, welche den Mittelpunkt O und zwei Minima umschlingt.

Fig. 1 Taf. II zeigt einen Durchschnitt des Lichtgebirges längs der x -Axe AOA' ; Fig. 2 Taf. II einen Durchschnitt längs der y -Axe; diese beiden Profile lassen die sattelförmige Gestaltung der Intensitätsoberfläche im Punkte O erkennen.

Endlich zeigt Fig. 3 Taf. II ein Profil des Lichtgebirges längs einer der Maximum- und Minimum-Lemniscaten $tuvwz$, welche dabei gerade gestreckt gedacht wurde.

In Fig. 6 Taf. I ist die Zeichnung Fig. 5 Taf. I nochmals in halber GröÙe ausgeführt, und durch Schattirung die ungefähre Theilung der Lichtstärke angegeben. —

Aus der ganzen hier gegebenen Darstellung erhellt, daß die Berechnung und Discussion des allgemeinsten Falles der Erscheinung, bei beliebiger Stellung der Turmaline zu einander und zum Krystall, keineswegs größere Schwierigkeiten darbietet, als der gewöhnlich in den Lehrbüchern allein behandelte specielle Fall der rechtwinklig gekreuzten Turmaline. Bei gekreuzten Turmalinen coincideiren die beiden Haupthyperbeln, welche nebst den Hauptlemniscaten vollkommen schwarz erscheinen; die Intensitätsmaxima liegen danti

immer auf der Hyperbel, welche im Pole auf der schwarzen Hyperbel senkrecht steht. Fallen die Oscillationsrichtungen der Turmaline mit den Coordinatenachsen zusammen, so erscheinen diese selbst schwarz, und die Maxima reihen sich entlang jener Hyperbel, deren Asymptoten von der Abzesslinie beiderseits um 45° abweichen und deren Halbaxe $\approx p$ ist. Wenn dagegen die Schwingungsrichtungen der Turmaline zu beiden Seiten um 45° von der Ebene der optischen Axen absteigen, so erscheint umgekehrt die eben genannte Hyperbel vollkommen dunkel, während die Maxima auf die beiden Coordinatenachsen fallen.

Auch die Interferenzerscheinungen der einaxigen, senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Krystallplatten sind für $b = a$, also $p = 0$, in unsern Formeln enthalten; nur zieht sich jetzt jede Hyperbel auf ihre Asymptoten, d. h. auf zwei zu einander senkrechte, durch den Anfangspunkt gehende, gerade Linien, und jede Lemniscate auf einen um diesen Punkt beschriebenen Kreis zurück. —

VII. Ueber das Schillern gewisser Krystalle; von E. Reusch.

(Fortsetzung des Aufsatzes in Bd. CXVIII. S. 256)

V. Der schillernde Labrador.

§. 22.

An jedem nur einigermaßen homogenen Stück Labrador lassen sich zwei Blätterbrüche nachweisen; der erste P ist der leichtere und glasglänzend, der zweite M ist schwieriger herzustellen, er zeigt die bekannten Schillerfarben, oder nach Hessels Sprachweise, die Farbenwandlung. Dafs jedoch das Schillern kein wesentliches Attribut dieses Blätterbruchs ist, erkennt man einerseits daran, dafs der Schil-

ler lokal oder auf der ganzen Fläche fehlen kann, andererseits daran, daß anderweitige von M namhaft abweichende Absonderungsfächen oder Schiffe den Schiller zeigen. Der Winkel zwischen den Brüchen P und M beträgt nahe 86° oder 94° .

Einen weiteren noch schwieriger herzustellenden Blätterbruch T hat, so viel ich weiß, zuerst Hessel (Kastner Archiv Bd. X S. 273) nachgewiesen, so daß für den Labrador ein schiefwinkliches Hexaëd PMT (Fig. 4 Taf. II) bestände, wo P die schiefe Endfläche, M und T Säulenflächen wären. Stellt man die Kanten $M|T$ vertical, läßt die Kanten $P|M$ vom Beobachter weg nach Vorn ansteigen, und sorgt dafür, daß die oben rechts liegende Kante $P|M$ (in der Figur die dicker gezeichnete) eine stumpfe ist, so ist nach Hessel

$$PM = 94^\circ 30', PT = 115^\circ, MT = 119^\circ.$$

Am finnländischen Labrador (diese Ann. Bd. XIX. S. 181) fand Nordenskjöld,

$$PM = 93^\circ 28' PT = 114^\circ 48', MT = 119^\circ 16'.$$

Ich selbst habe den Blätterbruch T mehrfach hergestellt, namentlich an einem hellblau schillernden Stücke, das ich meinem Freunde Oberstudienrath v. Kurr verdanke. Als Mittel aus mehreren Messungen am besten Stücke habe ich gefunden:

$$PM = 93^\circ 40', PT = 114^\circ 4', MT = 120^\circ 43'.$$

Der Reflex auf T ist freilich immer etwas unvollkommen, besonders wegen einer Streifung parallel den Säulenkaanten, wodurch der Winkel MT unsicherer wird als der Winkel PT ; übrigens habe ich auch an anderen Stücken MT immer etwas größer als 120° gefunden.

Der Labrador ist allezeit durchzogen von einer zahllosen Menge von Lamellen eines fremden Körpers; viele derselben liegen flach in den Blätterbrüchen P und M und zeigen eine bestimmte Orientirung; so fehlt z. B. niemals

ein Lamellenzug in M parallel den Säulenkanten. Außerdem beobachtet man in P und M geradlinige feine Sprünge oder Absonderungslinien von bestimmter Richtung. Der Labrador ersetzt so einigermaßen den Mangel äußerer Flächen durch vielfache sonstige Andeutungen und ich habe viel Zeit mit dem Versuch verloren, aus diesen Elementen das Axensystem des Labradors zu bestimmen; nachdem mir aber die für den Mineralogen und Physiker gleich schätzbare Mineralogie von A. Des Cloiseaux zur Hand gekommen war, und ich mich überzeugt hatte, daß die auf Marignac's Messungen an Krystallen vom Aetna basirten Axen ohne erheblichen Fehler dem amerikanischen Labrador untergelegt werden können, habe ich dieselben einfach angenommen. Einige kleine Incongruenzen in den Zahlenangaben hat mein College Prof. Dr. Zech durch Neuberechnung der Marignac'schen Messungen beseitigt. Hiernach sind (Des Cloiseaux p. 303) die Verhältnisse $b : c : h$ richtig, dagegen ist $D = 844,8$, $d = 522,9$; ferner ist der ebene Winkel von $t = 100^\circ 46' 12''$. Nimmt man nun die verticale Axe C parallel der Kante $M|T$ (Fig. 4 Taf. II), die Axe a parallel $M|P$ nach vorn ansteigend, so steht b nahe senkrecht auf der Axenebene ac und man hat

$$\angle ab = 89^\circ 8', 0; \angle ac = 64^\circ 23', 2; \angle cb = 92^\circ 37', 6;$$

$$\frac{a}{618,9} = \frac{b}{1000} = \frac{c}{538,5}.$$

In Betreff der so häufigen Zwillingbildungen verweise ich auf die Angaben der Mineralogen und bemerke, daß ich am liebsten mit solchen Zwillingen operirt habe, bei welchen M die Zwillingfläche war, also P die bekannte Streifung parallel $P|M$ hatte. Stücke bei welchen ein System aus namhaft dickeren Schichten besteht, als das andere, lassen sich fast wie einfache behandeln, während solche, bei denen beide Systeme aus sehr feinen gleich dünnen Schichten bestehen, zu mancherlei Irrungen Veranlassung geben können.

§. 23.

Dafs der Schiller des Labradora von derselben Art ist wie der des Adulars, habe ich zuerst an der Schlifffläche eines goldglänzenden Stücks aus der hiesigen Sammlung erkannt. Das Nebelbild des Fensterkreuzes oder einer Kerzenflamme wurde in der Richtung des Schillermaximums deutlich erkannt, wenn es auch nicht dieselbe Präcision hatte wie im Adular. Zum Zwecke genauerer Beobachtungen des Nebelbildes wurde ein Stückchen parallel der willkürlichen vom Steinschneider herrührenden Schlifffläche abgenommen; dasselbe hatte nach dem Schleifen und Poliren 6^{mm} Breite, 10^{mm} Länge und 1^{mm} Dicke; es ist das grösste homogene Stück, das ich geschliffen habe. Der Brechungscoefficient wurde an einem besonderen kleinen Prisma bestimmt und $n = 1,5612$ gefunden. Die Beobachtungen geschehen in der §. 13 beim Adular näher beschriebenen Weise. Die Horizontalstellung der Haupteinfallsebene erhielt man dadurch, dafs das Nebelbild ins Sehfeld gebracht und durch kleine Drehungen der horizontalen Glasaxe sammt Krystall die grösste Helligkeit des Bildes erzielt wurde. Die nachfolgende Tabelle enthält einen Satz von Beobachtungen: die Bedeutung der Gröfsen μ , ρ , φ ergibt sich aus §. 6. Das Fernrohr wurde der Reihe nach auf die beliebigen Azimute 100°, 110 usw. gestellt; durch Drehen des Krystalls allein um die Verticalaxe das Nebelbild ins Sehfeld gebracht, und nachher durch Drehen des Fernrohres allein das Azimut ρ des Spiegelbildes bestimmt. Diese Procedur wurde für jedes Azimut μ mehrfach wiederholt; die Tabelle enthält unter den einzelnen ρ deren Mittel, und die hieraus folgenden Werthe von $\mu - \rho$ und φ .

μ	ϱ	$\mu - \varrho$	φ	μ	ϱ	$\mu - \varrho$	φ
100°	28° 50'			150°	88° 42'		
	26 1				86 36		
	25 55				87 20		
	26° 55',5	73° 4',5	18° 9',4		87° 32',7	62° 27',3	18° 55',8
110°	39° 43'			160°	99° 6'		
	39 45				98 16		
	39 5				98 40		
	39° 31'	70° 29'	18° 40',4		98 38		
120°	53° 37'			200°	98° 40'	61° 20'	18° 52',1
	51 13				139° 57'		
	52 8				138° 53		
	52° 19',5	67° 40',5	18° 46',5		138° 30		
130°	64° 24'			220°	139° 6',7	60° 53',3	18° 44',4
	63 48				157° 16'		
	65 55				157 38		
	64° 22',5	65° 37',5	18° 54',6		157 38		
140°	75° 20'				158 19		
	75 57				157 17		
	77 36				157° 45',6	62° 14',4	18° 30',2
	76° 17',7	63° 42',3	18° 54',2				

Der Winkel $\mu - \varrho$ ist, wie man sieht, veränderlich und in der Nähe von $\mu = 200^\circ$ Minimum; die Differenzen der berechneten Werthe von φ erklären sich wohl genügend aus der Schwierigkeit genauer Beobachtungen.

Der fragliche Krystall stammt aus der Glocker'schen Sammlung; sein P zeigt keinerlei Streifung, er ist daher entweder einfach, oder ein Zwilling nach P . Der Bruch M ist schwer und nur durch Ansägen und Abbrechen in einiger Ausdehnung zu erhalten; Streifung habe ich auf M nicht beobachtet, so daß der Krystall wohl einfach ist, worauf auch die durch M zum Theil sichtbaren Farbenringe im polarisirten Licht hindeuten.

Die nachfolgende Tabelle enthält Beobachtungen an einer kleineren Platte, deren Schliff von M nur sehr wenig abweicht.

μ^0	φ	$\mu - \varphi$	φ	μ^0	φ	$\mu - \varphi$	φ
100°	52° 9'			200°	158° 26'		
	52 44				158 40		
	51 8				157 36		
120°	52° 0',3	47° 59',7	12° 29',5		160 0		
					158 16		
	75° 50'				159 40		
	77 18				157 30		
130°	76 28				158 11		
	76° 32'	43° 28'	12° 27',3		158 34		
	87° 15'				159 13		
	87 37				160 4		
140°	87 3			240°	195° 0'	41° 15',45	12° 55'
	87° 18',3	42° 41',7	12° 38',1		194 37		
	98° 6'				194 0		
	98 5				194° 52',3	45° 7,7	12° 54',5
150°	99 36			250°	204° 43'		
	98° 35',7	41° 24',3	12° 34',2		203 48		
	109° 48'				202 38		
	108 34				203° 21'	46° 39'	12° 47',5
	108 25						
	108° 55',7	41° 4',3	12° 42'				

Weil das Nebelbild für $\mu = 200^\circ$ von besonderer Helligkeit war, so wurden hierfür mehrere Einstellungen gemacht und es dürfte der hieraus sich ergebende Werth von φ , welcher somit wenig von 13° verschieden ist, der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

Wenn nun auch diese Beobachtungen noch nicht ausreichen zur Bestimmung der inneren Durchgänge, so zeigen sie doch wie ich glaube in genügender Weise, daß sowohl für Schliffe nach M , als für namhaft davon abweichende, die Farbenwandlung den früher angegebenen Gesetzen folgt. Das Gleiche gilt für jede andere Gattung Labrador und ich halte es daher für überflüssig hierauf wieder zurückzukommen.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Beobachtungen von μ nach §. 24.

Für alle Beobachtungen ist es nöthig gute Schliffe zu haben, weil die natürlichen M sehr selten die gehörige Ausdehnung darbieten und der muschlige Verlauf große Feh-

ler in der Bestimmung der Schillerrichtung veranlassen würde. Zu diesem Zwecke habe ich mir theils durch Spalten mit dem Meißel, theils durch partielles Zersägen nach M und Abbrechen, Stücklein verschafft, welche auf beiden Seiten gut spiegelnde Stellen auf M , wenn auch von kleiner Ausdehnung, darboten. Mit Siegellak wurde dann der Krystall auf der Mitte einer Glasplatte befestigt und wenn das Siegellak dem Ersteren nahe war, durch Drücken des Krystalls das Spiegelbild eines fernen Objects im Glas und in dem oben liegenden M zur Coincidenz gebracht. Vier in den Ecken der Glasplatte angekittete Glasplättchen (s. §. 12) machten es dann möglich, an den Krystall eine der Glasplatte parallele Fläche anzuschleifen und zu poliren. An dem herabgenommenen Krystall hat man nun in der natürlichen Gegenfläche eine Controle für die Richtigkeit des Schiffs, sowie das Mittel, die etwaige Abweichung in Rechnung zu nehmen, wie dies für den Adular in §. 13 gezeigt worden ist. Meine Hauptstücke zeigten übrigens so geringe Abweichungen vom wahren M , daß eine Correction überflüssig war.

Wenn ein geschliffenes horizontales M einem senkrecht darüber stehenden Auge den höchsten Glanz zeigt, so ist (bei allen von mir untersuchten Labradorkrystallen) die Kante $M|P$, welche vorn oben liegt, immer stumpf; dabei kann aber, je nachdem ein M oder seine Gegenfläche oben liegt, die stumpfe Kante $P|M$ rechts (Fig. 5a Taf. II) oder links (Fig. 5b Taf. II) liegen. Im ersten Fall laufen die Kanten $M|T$ von Links nach Rechts, im zweiten von Rechts nach Links. Man erkennt dies an einem Stücke, welches ein T enthält, oder ebenso sicher an jedem Stücke mit Hülfe der allezeit vorhandenen und stark dominirenden Lamellenzüge, deren Längenrichtung parallel $M|T$ geht. Umgekehrt ist daher auch der Schiller ein einfaches Mittel, um an jedem Stücke, die stumpfe Kante und die Lage der Säulenkanten sofort zu erkennen. Mit zwei gleichen Holzmodellen des Hexaëds PMT (Fig. 4 Taf. II) zu welchen etwa (nach Quenstedt's Manier) die scharfen Kanten $P|M$

durch Bestreichen mit Rothstift ausgezeichnet sind, wird man sich diese Verhältnisse, sowie auch die Zwillingsbildungen gut zur Anschauung bringen können.

Gelingt es nun auf M die Richtung der Haupteinfallsebene HE zu bezeichnen (Fig. 6 Taf. II), so kann man nachher den Winkel λ zwischen $P|M$ und HE messen. Die Sectionslinie der inneren Durchgänge, welche den Schiller bewirken, macht dann mit $P|M$ den Winkel $90^\circ - \lambda$ und die nach vorn abfallenden Durchgänge machen mit M den durch Beobachtungen des Nebelbildes bestimmten Winkel φ .

Eine genaue Bestimmung des Winkels λ ist jedoch wegen des immer etwas diffusen Schillers mit ziemlicher Schwierigkeit verbunden. Da bei den Beobachtungen des Nebelbildes die Haupteinfallsebene sehr nahe parallel dem Limbus des horizontalen Theilkreises des Goniometers war, so bestimmte ich anfangs die Richtung HE dadurch, daß ein passend ausgeschnittenes Lineal mit der unteren Kante auf den Limbus, mit der oberen Kante an den Krystall angelegt und nach der letzteren eine feine Diamantlinie auf den Krystall gezogen wurde. Später habe ich aber die Bestimmung von λ ganz getrennt von den Beobachtungen am Goniometer. Zu diesem Zwecke wurde der Krystall mit Wachs auf einer Glasplatte befestigt und mit Hilfe eines fernen Objects das spiegelnde M mit der Glasfläche parallel gemacht. Die Glasplatte war rund, hinten matt und geschwärzt, und konnte mit einem Messingring, in den sie gefaßt war, mit sanfter Reibung auf eine, um einen kurzen verticalen Zapfen drehbare Alhidade central aufgesetzt werden. Die Alhidade selber lag auf einer horizontalen Holzfläche, hatte 18^{cm} Länge und wies mit einer Spitze auf eine papiérne Kreistheilung, welche rechts und links vom Beobachter angebracht etwa 20° einnahm. Ueber dem Centrum der Alhidade stand senkrecht ein ganz schwach vergrößerndes Mikroskop. Fest verbunden mit dem horizontalen Alhidadenbrett war eine verticale schwarz angestrichene Holzfläche mit einem verticalen 1^{cm} breiten Schlitz

angebracht, durch welchen das Licht des Himmels oder eines Argandgasbrenners, dessen Höhe passend regulirt wurde, einfiel. Der Abstand des Alhidadencentrums vom verticalen Brette betrug 34^{cm} ; ein dünnes schwarz angestrichenes Furnür, das vom oberen Ende des Schlitzes bis zum Mikroskop herabreichte, verdeckte den Schlitz für den Beobachter, ohne daß das Licht gehindert war, auf den Krystall zu fallen.

Fällt nun Licht durch den Schlitz auf den Krystall, so kann man denselben auf der festgehaltenen Alhidade so drehen, daß der Schiller im Maximum ist, und sich dann überzeugen, daß die Intensität des Schillers sofort abnimmt, wenn die Alhidade samt Krystall nach Rechts oder Links etwas gedreht wird.

Am Träger der Mikroskopröhre war endlich ein kleines Reifserwerk mit Diamantspitze angebracht, mit Hülfe dessen auf den Krystall bei höchstem Schiller eine zarte Linie gezogen werden konnte, deren Richtung so gut als möglich in der Einfallsebene des Lichtes lag. Zuletzt wurde die Glasscheibe von der Alhidade abgenommen und unter dem Mikroskopgoniometer der Winkel λ bestimmt, den die Diamantlinie mit den allezeit vorhandenen Absonderungslinien P/M macht, welche durch feine Sprünge oder Lamellen parallel P in der Fläche M gebildet werden.

Die nachfolgende Beobachtungsreihe mag zeigen mit welchem Grad von Genauigkeit die Einstellung des Krystalls auf höchsten Glanz mit diesem Apparate geschehen kann. Die Alhidade wurde hierbei auf irgend einen Punkt der Theilung, z. B. auf 15° eingestellt, der Krystall für sich durch Drehung des Messingrings auf höchsten Glanz gebracht, und nachher mit möglichster Unbefangenheit die Alhidade beliebig gedreht und wieder auf Schillermaximum zurückgeführt. Man erhielt so für einen blauschillernden Labrador die folgenden Ablesungen:

15°	16°,4
14,4	15,5
14,3	15,9
14,9	16,0
14,1	14,6
14,3	16,2
13,8	14,8
14,1	15
14,3	15,2
14,9	15,5

Das Mittel aller Einstellungen beträgt 14°,96 und die größte Abweichung davon nicht ganz 1°,5.

Es ist rathsam, die Diamantlinie erst dann zu ziehen, nachdem eine Reihe solcher Einstellungen gemacht und die Alhidade auf das berechnete Mittel derselben eingestellt ist. Verschiebt man den Krystall wenig auf seiner Wachsunterlage, justirt ihn aufs Neue, so kann man weitere Diamantlinien ziehen und das Mittel der so erhaltenen λ ist der wahrscheinlichste allerdings noch durch etwaige Abweichungen des Reifserwerks afficirte Werth der gesuchten GröÙe. Die letztgenannten Abweichungen sind bei meinem Apparate jedenfalls sehr unbedeutend.

§. 25.

Längere Zeit glaubte ich aus meinen Beobachtungen schließen zu können, es sey in allen mir zur Hand gekommenen Labradorstücken dasselbe System innerer Durchgänge, welche das Schillern bewirkt. Die Abweichungen, die sich an verschiedenen Individuen in den Werthen von λ und φ ergaben, glaubte ich der Unvollkommenheit meiner Beobachtungen oder Störungen in der Structur zuschreiben zu können. Nachdem ich aber in der Herstellung der Präparate mehr Fertigkeit und in den Beobachtungen mehr Sicherheit erlangt hatte, nachdem namentlich der im §. 24 beschriebene Apparat hergestellt war, habe ich mich über-

zeugt, daß an verschiedenen Individuen der Schiller von verschiedenen inneren Durchgängen herrühren kann.

Die meisten und vielleicht besten Beobachtungen habe ich an dem mehrfach erwähnten hellblauschillernden Labrador von Freund Kurr angestellt. In Folge mehrfacher innerer Splitterung, wozu nicht schillernde Adern kamen, erhielt ich jedoch nur Präparate von kleiner Ausdehnung, deren größtes noch nicht einen halben Quadratcentimeter hatte. Trotzdem erlaubte der sehr intensive Schiller ziemlich scharfe Einstellungen; die Krystalle waren bei einer Dicke von 2^{mm} gehörig durchsichtig und gaben im durchgelassenen Licht sehr deutlich die Complementarfarbe des Schillers. Dasselbe findet übrigens bei allen schillernden Labradoren statt; nur bedarf es bei den weniger durchsichtigen, zu welchen die dunkelblau, purpur, namentlich aber grün schillernden zu gehören scheinen, dünnerer Lamellen oder Schiffe, um dies zu sehen.

Meine zwei Hauptstücke des hellblauschillernden Labradors gaben nun durch Messung des Winkels λ zwischen mehreren Diamantlinien längs der Haupteinfallsebene und den Linien $P|M$ folgende Werthe:

Stück I.	Stück II.
$\lambda = 20^{\circ} 12'$	
$= 20^{\circ} 0'$	$\lambda = 20^{\circ} 36'$
$= 20^{\circ} 24'$	$21^{\circ} 0'$
$= 20^{\circ} 6'$	$20^{\circ} 48'$
Mittel $= 20^{\circ} 10',5$	Mittel $= 20^{\circ} 48'$

Macht man in Fig. 6 Taf. II, $\angle aEc = 64^{\circ} 25',2$ (s. S. 22) trägt die Axen $Ea = 618,9$, $Ec = 538,5$ auf dessen Schenkeln auf, so findet man, daß eine Sectionslinie, bestimmt durch die Punkte $\frac{1}{2}a$ und $\frac{1}{2}c$ mit Ea oder $P|M$, $69^{\circ} 39',4$, und daher die zu ihr senkrechte EH mit $P|M$ $20^{\circ} 20',6$ macht. Die Sectionslinie ($\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}c$) ist daher wohl die Spur der inneren Durchgänge in der Ebene M . Die Durchgänge selber werde ich, wie beim Adular mit δ bezeichnen.

Die genannten Stücke zeigen auf *M* mancherlei Lamellenzüge, von denen man sich überzeugt, daß sie dem Gesetze der rationalen Schnitte entsprechen, namentlich aber Züge parallel *Ea*, *Ec*, *ac*; außerdem zeigt Stück I noch eine sehr deutliche Absonderungslinie parallel der Linie ($\frac{1}{3}a$, $\frac{1}{2}c$), welche ich jedoch nicht mit δ selber, sondern mit einem an dem Kurr'schen Krystall von mir beobachteten Blätterbruch in Zusammenhang-bringen möchte. Quenstedt hat denselben mit *T* bezeichnet und „zweite Schillerfläche“ genannt. (S. dessen Mineralogie, 2. Aufl. S. 132 und 234). Dieser zwar sehr gut angedeutete, aber nicht spiegelnde Bruch fällt in derselben Richtung ab wie δ , liegt mit *M* und δ in gleicher Zone und macht etwa 45° mit *M*; das Symbol von *T* dürfte seyn ($\frac{1}{3}a$, $\frac{1}{3}b$, $\frac{1}{2}c$) oder kürzer (3, 5, 2). Die Axe *b* hat man sich in Fig. 6 Taf. II in *E* nahe senkrecht zur Papierebene nach oben gehend zu denken. Der Bruch *T* schillert so ziemlich in derselben Farbe wie *M*; die auszeichnende Benennung „zweite Schillerfläche“ möchte ich jedoch deswegen nicht gerne adoptiren, weil theils an dem fraglichen Krystall, theils an dem oben erwähnten goldglänzenden, sowie an einem hellblauschillernden Labrador, den ich der Liberalität des Hrn. Dr. Krantz in Bonn verdanke, mehrere leider nicht scharf bestimmbare Flächen von kleiner Neigung gegen *M* vorkommen, welche ausgezeichnet schillern. Der letztgenannte Krystall war wegen starker Zerklüftung nicht zu Schliffen geeignet, dagegen erhielt er vielfache, freilich nicht scharf faßbare Andeutungen von Flächen, die auf einen flächenreichen Krystall, etwa vom Habitus des Anorthits, hinzuweisen scheinen.

Zur Bestimmung des Winkels φ dienen die nachfolgenden Beobachtungen des Nebelbildes:

Stück I.

150°	$102^{\circ} 33'$	205°	$157^{\circ} 55'$
	$101^{\circ} 22'$		$156^{\circ} 44'$
	$102^{\circ} 13'$		$155^{\circ} 36'$
	$102^{\circ} 43'$		$158^{\circ} 15'$
	$100^{\circ} 51'$		$158^{\circ} 11'$
	$102^{\circ} 40'$		$157^{\circ} 14'$
	$103^{\circ} 36'$		$157^{\circ} 52'$
	$103^{\circ} 11'$		$157^{\circ} 27'$
	$101^{\circ} 59'$		$156^{\circ} 1'$
	$102^{\circ} 2'$		$156^{\circ} 44'$
	$102^{\circ} 19',0$		$157^{\circ} 11',9$

Stück II.

150°	$103^{\circ} 43'$	205°	$155^{\circ} 11'$
	$103^{\circ} 4'$		$157^{\circ} 26'$
	$101^{\circ} 37'$		$157^{\circ} 50'$
	$102^{\circ} 42'$		$156^{\circ} 55'$
	$102^{\circ} 14'$		$156^{\circ} 56'$
	$101^{\circ} 48'$		$157^{\circ} 3'$
	$102^{\circ} 31',3$		$156^{\circ} 53',5$

Der Brechungscoefficient dieses Labradors ist $n = 1,5617$, sehr wenig abweichend von dem in §. 23 für den goldglänzenden angegebenen. Hiermit erhält man

für Stück I $\varphi = 14^{\circ} 39',7$, für Stück II $\varphi = 14^{\circ} 36',1$
 $\varphi = 14^{\circ} 48',1$, $\varphi = 14^{\circ} 53',5$
 und als Mittel $\varphi = 14^{\circ} 44',35$.

Mit Zugrundlegung der in §. 22 angenommenen Axenverhältnisse findet man endlich, daß eine Fläche, welche durch die Punkte $\frac{1}{3}a$ und $\frac{1}{2}c$ geht und mit B den angegebenen Winkel macht, von der Axe b nahezu $\frac{1}{3}$ abschneidet, so daß also $(\frac{1}{3}a, \frac{1}{3}b, \frac{1}{2}c)$ oder $(3, 18, 2)$ das Symbol der inneren Durchgänge δ für den fraglichen hellblauschilleren Labrador wäre.

Für den früher erwähnten goldglänzenden Labrador aus der hiesigen Sammlung fand ich mit zwei sehr gut

übereinstimmenden Diamantstrichen $\lambda = 25^\circ$. Eine zu HE (Fig. 6 Taf. II) senkrechte Gerade macht daher 65° mit Ea oder $P|M$; andererseits macht eine Sectionslinie ($\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}c$) mit $P|M$ den Winkel $64^\circ 30'$, so daß wahrscheinlich diese Linie die Spur der inneren Durchgänge in M ist. Nahe denselben Werth von λ habe ich an einem purpurglänzenden Labrador, den ich ebenfalls Freund Kurr verdanke, gefunden. Ebenso stimmen für diese beiden Labradore die Winkel φ , welche zwischen 12° und 13° fallen, ziemlich überein. Für den goldglänzenden sind die Beobachtungen schon am Ende des §. 23 angegeben. Den Brechungscoefficienten des purpurschillernden fand ich sehr nahe gleich dem des hellbraun und goldglänzenden, nämlich $n = 1,5619$. Die nachfolgenden Beobachtungen:

130°	$88^\circ 56'$	204°	$164^\circ 42'$
	$89^\circ 33'$		$165^\circ 39'$
	$88^\circ 36'$		$165^\circ 23'$
	$89^\circ 24'$		$165^\circ 31'$
	$89^\circ 5'$		$164^\circ 11'$
	$88^\circ 56'$		$165^\circ 28'$

geben $\varphi = 12^\circ 6,2$

und $= 12^\circ 24,7$

Wegen einer merklichen Trübung des Krystalls möchte ich diesen Beobachtungen einen niederen Werth beilegen, als den am goldglänzenden Labrador. Eine Ebene durch die Sectionslinie ($\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}c$), welche gegen 13° mit M macht, schneidet von der Axe b ohngefähr $\frac{1}{4}$ ab, und es wäre daher ($\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}b, \frac{1}{4}c$) oder (4, 31, 3) das Symbol der inneren Durchgänge für die letztgenannten Labradore.

Für einen etwas trüben käsergrün schillernden Labrador aus Nörremberg's Nachlaß fand ich $\lambda = 15^\circ 20'$. Die Beobachtungen des Nebelbildes waren die nachfolgenden:

150°	$91^\circ 10'$	220°	$159^\circ 20'$
	$90^\circ 40'$		$159^\circ 24'$
	$89^\circ 0'$		$158^\circ 36'$
	$91^\circ 26'$		$159^\circ 35'$
	$90^\circ 58'$		$159^\circ 7'$
	$89^\circ 52'$		$158^\circ 10'$

Der Brechungscoefficient wurde nicht besonders bestimmt da sich aus den Beobachtungen des Nebelbildes ergab, dass er nicht erheblich von den früher gefundenen verschieden seyn könne. Mit dem Werthe $n = 1,5619$ erhält man aus den mitgetheilten Beobachtungen $\varphi = 18^\circ 4,9$ und $18^\circ 8,5$, im Mittel $18^\circ 6,7$. Eine Fläche vom Symbol $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, \frac{1}{2}c)$ oder $(5, 25, 3)$ dürfte die inneren Durchgänge dieser Varietät genügend darstellen. Hiernach scheint es nöthig, für jede Gattung Labrador die Winkel λ und φ durch besondere Beobachtungen zu bestimmen, wobei sich wohl die Zahl der verschiedenen wirklich vorkommenden δ als eine mässige erweisen wird. Aber auch der Fall ist denkbar, dass an demselben Stücke gleichzeitig zwei oder mehrere den Schiller bewirkende Durchgänge existiren können, wodurch die optischen Erscheinungen ziemlich complicirt ausfallen müssten.

§. 26. Schon in der Einleitung habe ich bemerkt, dass die Resultate meiner Beobachtung am amerikanischen Labrador nicht übereinstimmen mit dem, was Nordenskjöld (diese Ann. Bd. XIX p. 179 sq.) am finnländischen Labrador gefunden hat. In Betreff der Krystallgestalt besteht, wie es scheint, kein erheblicher Unterschied (l. c. S. 180 v. 181); dagegen scheint der Labrador von Ojamo vor dem amerikanischen manche, zum Theil zauberhafte Erscheinungen voraus zu haben, und ich bedaure sehr, dieses Mineral nicht aus eigener Anschauung zu kennen. Das Refraktionsvermögen desselben giebt Nordenskjöld zu 1,633 an (l. c. S. 181); in einer Note S. 189 wird zwar eine mit a bezeichnete Grösse das Brechungsverhältniss genannt, welche, wie der Zusammenhang zeigt, die Reciproke des Brechungscoefficienten ist; wahrscheinlich bedeutet aber die obige Zahl den Brechungscoefficienten im gewöhnlichen Sinne genommen. Die von mir an sehr verschiedenen Stücken amerikanischen Labradors gefundenen n weichen sehr wenig von einander ab und sind nur wenig grösser als 1,561.

Wenn ich die Angaben auf S. 185 richtig aufgefalsst habe,

so wäre für den finnländischen Labrador $\lambda = 90^\circ - 84^\circ = 6^\circ$. Zur Bestimmung des Winkels φ mag eine Angabe auf S. 189 Anmerk. dienen, nach welcher für normal ausfahrenden Schiller der einfallende Strahl $24^\circ 28'$ mit der Krystallfläche, folglich $65^\circ 32'$ mit dem Einfallslot macht. Mit der Formel 3 in §. 4 und dem Brechungscoefficienten $n = 1,633$ findet man $\varphi = 16^\circ 56' 15''$. Ändert man das wahrscheinlich nicht sehr scharf bestimmte λ in der Art ab, daß man auf eine benachbarte Sectionslinie kommt, so könnte man vielleicht die inneren Durchgänge durch das Symbol $(\frac{1}{2} a, \frac{1}{4} b, \frac{1}{4} c)$ oder $(2, 11, 1)$ repräsentiren. Ich habe Ursache zu glauben, daß die Beobachtungsmethoden Nordenskjöld's, welche nicht näher beschrieben sind, nicht geeignet waren, um die hier obwaltenden Gesetze und die nöthigen Constanten festzustellen; namentlich aber bin ich überzeugt, daß sich Nordenskjöld auf Grund mangelhafter Beobachtungen, an denen die Methode der kleinsten Quadrate nichts zu bessern vermochte, hat verleiten lassen, ein Gesetz über den Schiller aufzustellen, das zwar sehr einfach wäre, aber von keinem von mir untersuchten Adular oder Labrador bestätigt wird. Nach Nordenskjöld wäre nämlich für den finnländischen Labrador der Winkel zwischen Spiegelbild und Nebelbild, also nach meiner Bezeichnung der Winkel $\mu - \varphi$ für alle Incidenzen constant. Die in §. 12 und §. 23 mitgetheilten Beobachtungen weisen im Gegentheil darauf hin, daß dieser Winkel eines Minimum fähig ist, und die in §. 4 gegebene Theorie des Schillers ergibt mit Leichtigkeit, daß dies stattfindet für $\alpha = \alpha_1$, d. h. für diejenige Incidenz, bei welcher der Schiller dem eintretenden Lichte entgegen läuft, (gegenläufiger Schiller). Ohne eine besondere Vorrichtung, von der in §. 2 die Rede war, ist unter diesen Umständen eine gute Beobachtung nicht zu machen und ich vermuthe daher, daß Nordenskjöld etwaige Beobachtungen, nach seinem supponirten Gesetz, nach welchem $\mu - \varphi$ constant wäre, aus anderweitigen Messungen corrigirt haben könnte. Dadurch aber verlöre der von ihm versuchte strenge Beweis (S. 189) für die Unhaltbarkeit der

Hypothese innerer Durchgänge als Ursache des Schillers seine ganze Bedeutung. Sein Raisonement ist Folgendes: Angenommen, innere Durchgänge bewirken den Schiller, so hat man (nach meinen Bezeichnungen) mit Rücksicht auf §. 4 Formel 2 und 3, für gegenläufigen Schiller $\sin a = n \sin \varphi$ und für normalen Schiller $\sin a_1 = n \sin 2\varphi$. Eliminirt man aus diesen zwei Gleichungen φ , so kommt

$$n = \frac{\sin a}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin a_1}{2 \sin a}\right)^2}}.$$

Aus den Einfallswinkeln a und a_1 für gegenläufigen und normalen Schiller müßte man daher den sonst bekannten Brechungscoefficienten der Substanz wiederfinden. Nach Nordenskjöld ist aber $a = 90^\circ - 57^\circ 14' = 32^\circ 46'$, und $a_1 = 90^\circ - 24^\circ 28' = 65^\circ 32'$; hiermit aber findet man $n = 1$, woraus folgen soll, daß gar keine Refraction stattfindet, sondern der Strahl zurückpralle und auf der Fläche Farben spiele, wie wenn diese viele feine Streifen hätte.

Läßt man den Werth a , für den normalen Schiller gelten, sofern in diesem Falle ohne besondere Hilfsmittel einigermaßen brauchbare Messungen zu machen sind, so findet man den schon oben angegebenen Werth $\varphi = 16^\circ 56' 16''$ und hieraus die Incidenz für den gegenläufigen Schiller $a = 28^\circ 24' 26''$ und $90^\circ - a = 61^\circ 35' 34''$, wofür Nordenskjöld $57^\circ 14'$ hat. Eine Abweichung von 4° kann aber bei Messungen über den gegenläufigen Schiller, wenn nicht ganz besondere Hilfsmittel angewendet werden, recht wohl vorkommen.

Wahrscheinlich entspricht aber die Zahl $57^\circ 14'$ einer corrigirten Beobachtung; denn aus der Beobachtung des normalen Schillers folgt $\mu - \varphi = a_1 = 65^\circ 32'$, und hieraus, wenn $\mu - \varphi$ constant angenommen wird, $a = \frac{1}{2} \cdot 65^\circ 32' = 32^\circ 46'$ was die von Nordenskjöld angegebene GröÙe ist. Setzt man aber so in den obigen, unter der Hypothese innerer Durchgänge entwickelten Ausdruck für n , Werthe von a und a_1 , welche einem ganz anderen Gesetze, nämlich dem des constanten $\mu - \varphi$ entsprechen, so kann sich die

Zweckwidrigkeit der Combination zweier sich ausschließenden Gesetze nur durch ungereimte Werthe von n ausprechen.

Außerdem hat der Schiller des Labradors Nichts was den Gedanken an seine Entstehung durch seine Linien an der Oberfläche unterstützen könnte; der Schiller durchbricht die unregelmäßigsten Bruchflächen, die mattesten und rohesten Schliffe; er kommt daher von tiefer liegenden, durch den Act des Spaltens und Schleifens nicht berührten Flächenelementen und ist von derselben Art wie der innere der Perlmutter, welcher faßt in vollem Glanze übrig bleibt, wenn auch die Oberfläche durch Mattschleifen des auf weiche Körper übertragbaren oberflächlichen Schillers, der zu den Gittererscheinungen gehört, gänzlich beraubt ist.

§. 27.

Das auf M gesehene Nebelbild einer Kerzenflamme erscheint als elliptische Scheibe, deren große Axe in der Haupteinfallsebene liegt; für durchsichtigen Labrador ist die Scheibe breiter als für weniger durchsichtigen. Mit der Dichrolupe geprüft, giebt der normal ausfahrende Schiller zwei ziemlich gleichfarbige Bilder, von denen jedoch das nach der Einfallsebene polarisirte, dessen Licht parallel den inneren Durchgängen schwingt, heller ist.

Den in §. 4 erwähnten Schliff parallel den Durchgängen, für welchen Spiegelbild und Nebelbild übereinanderfallen, habe ich nur am goldglänzenden Labrador ausgeführt. Auch hier ist das Nebelbild stark elliptisch und zwar steht die große Axe senkrecht zu der Geraden, nach welcher sich M und δ schneiden, was an dem betreffenden Präparate dadurch gut erkannt wurde, daß es außer λ auch noch eine nach M angeschliffene Facette enthielt. Wahrscheinlich gruppieren sich die inneren Absonderungen nach Linien parallel $M|\delta$ und die elliptische Form des Nebelbildes in diesem, wie im vorher besprochenen Falle rührt von einer Beugung des Lichtes an diesen Linien zu. Im Adular scheinen nach den in §. 15 beigebrachten Bemerkungen die inneren Absonderungen in δ

mehr gleichmäßig, vielleicht netzartig angeordnet zu seyn, womit wohl der mehr rundliche Habitus des Nebelbildes, in k und δ gesehen, zusammenhängt.

Das von dem Labradoreschliff nach δ reflectirte Licht giebt mit der Dichrolupe, unter dem Polarisationswinkel geprüft, in jedem Azimut ein farbloses nach der Einfallsebene polarisirtes Bild, und ein der Farbe des Krystallschillers entsprechendes, im fraglichen Falle gelbgrünes, rechtwinklich zum ersten polarisirten Bild. Das Licht verhält sich daher vollständig wie das von der quadratischen Basis des Magnesium-Platincyantürs zurückgeworfene. Umgekehrt kann man vermuthen, daß der von Hrn. v. Haidinger ¹⁾ so gründlich studirte Reflexschiller vieler Platinsalze und sonstiger Substanzen von inneren Absonderungen herrühre und es daher möglich seyn müsse, an Flächen, welche mäfsig gegen die natürlichen Flächen geneigt sind, den Schiller des Labraders hervorzurufen. Diese Vermuthung hat sich bestätigt; ich habe nämlich sowohl am Magnesium- als Barium-Platincyantür, freilich nur an sehr kleinen, nicht ganz homogenen Stückchen, ohne Anwendung von Wasser, welches sofort die Structur zerstört haben würde, mit einer feinen Schlichtfeile Flächen angearbeitet, die mit den Krystallflächen 10° bis 12° bildeten und diese mit dünnen Glasplättchen und weichem Terpentin als Zwischenmittel bedeckt. Auf einer kleinen Drehscheibe mit verticaler Axe zeigten die horizontal liegenden Flächen bei Beobachtung in verticaler Richtung den wandelbaren Schiller, überhaupt die in §. 3 beschriebenen Erscheinungen. Das Nebelbild selber konnte ich wegen der Kleinheit und unvollkommenen Bearbeitung der Flächen nicht sehen, zweifle aber nicht, daß dieß bei größeren homogenen Stücken gelingen werde.

§. 28.

Das Studium der anderweitigen Wirkungen der inneren Durchgänge bietet wegen der Kleinheit der Präparate und der Seltenheit wirklich homogener reiner und einfacher Stücke

¹⁾ Diese Ann. Bd. 71 S. 321 u. f.

Poggendorff's Annal. Bd. CXX.

größere Schwierigkeit als beim Adular, und ich werde mich deshalb hierüber kurz fassen.

Tritt das Licht durch M ein und fallen die inneren Durchgänge gegen den Beobachter ab, so kann man leicht eine Stellung des Krystalls finden, bei welcher die Fläche T oder ein benachbarter Bruch fast in derselben Farbe wie M schillert; nur scheint, wohl in Folge von Beugung des Lichtes an den Durchgängen, mehr blau zu der Farbe zu treten.

Hält man eine planparallele Platte nach P in die Sehweite gegen einen dunkeln Hintergrund und neigt dieselbe um das horizontal gehaltene $P|\delta$ als Axe, so erscheint dieselbe bei einer gewissen Stellung von blauem Lichte durchgossen; was auch die Farbe des Schillers auf M seyn mag; die Grundfarbe jenes Schimmers ist blau. Fällt hierbei M rechts ab, so geht der blaue Schein aus P ohngefähr 20° gegen diese Fläche nach oben; fällt M nach links ab, oder dreht man die Platte um 180° um eine verticale Axe, so bildet die Richtung des Schimmers gegen 60° mit P . Dieser blaue Schimmer rührt davon her, daß das durchs vordere P eingetretene Licht nach Reflexion und Beugung an den inneren Durchgängen, welche mit P einen von 90° nicht zu stark abweichenden Winkel bilden, durch das dem Beobachter zugewendete P austritt. An einem Schiffe des goldglänzenden Labradors nach P sehe ich in beiden Stellungen gleichzeitig den Goldglanz auf dem schmalen oberen M neben dem schönsten Blau durch P . Das nach der Einfallsebene polarisirte, den Durchgängen parallel schwingende Licht, erweist sich in der Dichrolupe als das hellere.

Dasselbe blaue Licht sieht man durch Schiffe senkrecht zu $M|\delta$, nur mit dem Unterschied, daß der unter etwa 45° gegen die Platte nach oben ausführende Schimmer in den vier Stellungen, bei denen δ horizontal ist, in gleicher Weise erscheint, also gerade wie beim Adular durch M (§. 19). Zu einer Beobachtung der Beugungsbilder waren aber die Präparate zu klein und nicht rein genug.

Sieht man durch planparallele Stücke nach P oder M

gegen eine Lichtflamme, so beobachtet man mehrfache theils gerade theils gebogene die Flamme durchsetzende Lichtstreifen, die mit eingesprengten Lamellen, Sprüngen oder sonstigen regelmäßigen Absonderungen zusammenhängen; die meisten derselben sind rohe Beugungserscheinungen, wie man sie durch Ueberstreichen eines Glases mit dem Finger hervorrufen kann. Außerdem aber sieht man in sehr homogenen Plättchen bläuliche Lichtstreifen, welche wahrscheinlich von Beugungen an den sehr feinen Absonderungen, die auch den Schiller bewirken, herrühren. Das mir zu Gebot gestandene Material war aber nicht hinreichend durchsichtig und homogen, um diese Erscheinungen genauer zu studiren.

§. 29.

Andere schillernde Krystalle als Adular und Labrador habe ich einer genaueren Prüfung nicht unterwerfen können und ich beschränke mich auf wenige Bemerkungen in Betreff des Schillerspaths von der Baste und des Chrysoberyll oder Cymophan. Das Schillern am Schillerspath halte ich für eine Beugungserscheinung. Betrachtet man das Spiegelbild einer Kerze auf einer schillernden Fläche, so sieht man einen das Kerzenbild durchsetzenden Lichtstreifen, der senkrecht steht auf einer schon mit einer starken Lupe erkennbaren Streifung der Krystallfläche. Da der Krystall, wenigstens in sehr dünnen Plättchen, durchsichtig ist, so ist nicht undenkbar, daß auch gebeugtes Licht aus kleiner Tiefe kommt, welches dann die Bronzefarbe des Minerals annimmt. Legt man den Krystall bei Sonnenbeleuchtung auf eine horizontale Drehscheibe und stellt für ein senkrecht darüber stehendes Auge das Maximum des Bronzeschillers her, so kommt nach einer Drehung der Scheibe um 180° der Schiller in gleicher Weise zum Vorschein.

Vom Cymophan standen mir aus der hiesigen Sammlung mehrere kleine Stücke zu Gebote: ein kleines brillantartig geschliffenes Stück, eine kleine Linse und gegen zwanzig Geschiebe; die beiden ersten hatten ausgezeichneten

Schiller; von den Geschieben zeigten nur einige eine deutliche Spur des Schillers durch die matte Oberfläche hindurch. Eine Bearbeitung dieses harten Steins habe ich ohne viel Erfolg versucht; am besten ging noch das Anschleifen einer Fläche am rundlaufenden mit Smirgel bestreuten Schleifstein, aber diese rohen Schriffe an schwach schillernden Stücken gaben kein sicheres Resultat.

Im Ganzen erinnert der Schiller des Cymophans an den des Adulars; man findet Stellungen, in welchen der Krystall von schönem blauem Lichte durchgossen erscheint, während er sich in anderer Stellung vollkommen durchsichtig und wasserhell zeigt. Eigenthümlich ist, daß das Maximum des Schillers gewöhnlich von einzelnen unregelmäßigen Streifen und Wellen auszugehen scheint. Auch am zillerthaler Adular habe ich zuweilen an demselben Stücke Streifen bemerkt, deren Schiller intensiver war als an den benachbarten Partien, aber die Streifen waren geradlinig begrenzt.

§. 30.

Das Resultat meiner Beobachtungen über den Schiller glaube ich im Folgenden kurz zusammenfassen zu können:

1. Der katoptrische Schiller des Adulars und Labradors weist auf einen äußerst feinen, die ganze Masse mehr oder weniger gleichförmig durchziehenden Blätterbruch δ . Im Adular steht derselbe senkrecht zur Medianebene; im Labrador ist bei verschiedenen Individuen dieser das Schillern bewirkende Blätterbruch im Allgemeinen verschieden orientirt. Ein Zusammenhang zwischen dieser Orientirung und der Schillerfarbe scheint nicht zu bestehen; derselben Orientirung können verschiedene Schillerfarben entsprechen. Geringe Beimengungen fremder Stoffe, die verschiedenen Umstände der Krystallisation, der Abkühlung usw. können möglicherweise das Auftreten des einen oder anderen δ im Labrador bewirkt haben.

2. Die einzelnen Elemente des inneren Blätterbruchs scheinen von verschwindender Kleinheit zu seyn; ihre Existenz ist daher wohl kaum direct durchs Mikroskop nach-

zuweisen, wohl aber indirect durch die Integralwirkung der Elemente im Schiller und Nebelbild, sowie durch die Beugungserscheinungen, welche dieselben in Folge regelmäßiger Gruppierung hervorbringen.

3. Auf Schliffen nach δ fällt Spiegelbild und Nebelbild zusammen und es besteht zwischen dem Reflexschiller gewisser Platinsalze und dem Schiller auf δ eine gewisse Analogie.

4. Die Farbe des katoptrischen Schillers ist höchst wahrscheinlich eine Farbe dünner Blättchen von jedenfalls niederer Ordnung und entspricht der Dicke der Absonderungen senkrecht zu δ gemessen. Im rein dioptrischen Schiller, bei welchem die Beugung an den inneren Durchgängen bedeutend mitwirkt, scheint allezeit Blau zu dominieren, wie wenn die Farben mit den grösseren Wellenlängen grösseren Störungen beim Durchgang unterworfen wären.

5. Nimmt man an, das polarisirte Licht schwinde senkrecht zur Polarisationssebene, so zeigt sich bei der Prüfung des katoptrischen, sowie des dioptrischen Schillers mit der Dichrolopie das constante Resultat, dass das Licht des helleren Bildes parallel den inneren Durchgängen schwingt. Da es nun naturgemäss scheint anzunehmen, die Vibrationen parallel den Durchgängen werden bei Durchsetzung des Krystalls weniger gestört, als die darauf senkrechten, so liegt vielleicht in der Gesamtheit der Schillererscheinungen eine Bestätigung der obigen Annahme über die Vibrationsrichtung des polarisirten Lichts.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine hieher gehörige wohl auch schon von Andern beobachtete Erscheinung aufmerksam machen: biegt man eine dünne Lamelle von durchsichtigem Leim, der Gelatine des Handels, um einen runden Bleistift, so zeigt sie den schönsten dioptrischen Schiller von bläulich weissem Lichte. Die Ursache dieses Schillerns ist offenbar Beugung des Lichts an den zahllosen, der Axe des Bleistifts parallelen inneren Absonderungen, welche in Folge von Zerrungen mit einer gewissen Regel-

mäßigkeit entstanden sind. In der Dichrolupe zeigt sich auch hier das den Absonderungen parallel schwingende Licht als das hellere, während das andere Bild mehr Blau enthält. Auch in Lamellen von Horn läßt sich leicht durch Biegen über die Elasticitätsgränze der Schiller hervorrufen.

VIII. Untersuchungen über Augenmaafs und optische Täuschungen; von August Kundt.

Zu den nachstehenden Untersuchungen gaben folgende zwei optische Täuschungen, die mir vor längerer Zeit gezeigt wurden, die Veranlassung:

1. Wenn man zwei parallele Linien durch andere sich kreuzende Linien schneidet (Fig. 1. Taf. III), so erscheinen die Parallelen zwischen den kreuzenden Geraden ausgebauscht, ihr normaler Abstand von einander scheint hier gröfser zu seyn, als an den andern Stellen.

2. Man schneide zwei parallele Linien durch eine dritte Gerade, lasse aber das Stück derselben, welches zwischen die Parallelen fallen würde, weg (Fig. 2 Taf. III). Sodann ziehe man in dem stumpfen Winkel, den eine der Parallelen und ein Stück der Schneidenden bilden, in geringem Abstände von der letzteren, eine ihr parallele Linie. Man wird sodann finden, dafs diese neue Linie als die Verlängerung des anderen Stückes der Schrägen erscheint. In Fig. 2 Taf. III hält man nicht die Linie *b* für die Fortsetzung von *a*, sondern *c*.

Dabei ist nur zu bemerken, dafs man ohne lange zu urtheilen und zu visiren, senkrecht auf die Zeichnung sehen mufs.

Als ich bereits eine Anzahl neuer Täuschungen construirt hatte, erfuhr ich, dafs die in Fig. 4 Taf. III. abgebildete Pseudoskopie bereits vom Hrn. Dr. Zöllner ge-

funden und von ihm schon eingehend behandelt sey¹⁾. Später, als meine Untersuchungen beendet waren, ergab sich, daß schon vom Hrn. Dr. Hering²⁾ der Versuch gemacht sey die optischen Täuschungen nach demselben Princip zu erklären, welches hier zu Grunde gelegt werden soll, daß jedoch die Theorie des Dr. Hering nicht recht festen Fuß habe fassen können. Ich selbst bin von einer ganz andern Seite und ganz unabhängig von dem Letzteren sowohl zur Construction einer Anzahl von Täuschungen, als zur Erklärungsweise derselben gekommen, wie man sogleich sehen wird, wenn man jene Schrift mit den folgenden Untersuchungen vergleicht. Dieser Umstand allein, meine ich, könnte schon einigermaßen für die Richtigkeit der aufzustellenden Theorie beweisend seyn, aber auch ganz abgesehen davon, hoffe ich, daß der Inhalt dieser Untersuchungen für sich allein sprechen wird. Sollte das Princip um das es sich handelt, sich in Zukunft auch nicht als ein ganz allgemeines Gesetz des Augenmaßes erweisen, wie ich jedoch glaube, so erklärt es doch eine Reihe von Erscheinungen mit großer Leichtigkeit, und dürfte sich bei dem weiteren Studium der optischen Täuschungen als sehr productiv erweisen. Ich gestehe, daß die Untersuchungen wohl in keinem Punkte erschöpfend sind; wenn ich trotzdem eine Uebersicht der behandelten Fragen schon jetzt gebe, so geschieht dieß, weil eine gründliche Ausarbeitung noch lange Zeit erfordern wird, und die Thatfachen und Beobachtungen, die hier gegeben sind, mag man nun die ihnen zu Grunde gelegte Theorie gelten lassen oder nicht, auch an und für sich nicht ohne Interesse sind.

Die Erscheinungen um die es sich handelt, sind zweifacher Art, erstens eine Anzahl optischer Täuschungen und die bei ihnen sich zeigenden Eigenthümlichkeiten, sodann

1) Diese Ann. Bd. 110 S. 500.

2) Beiträge zur Physiologie. I. Heft. Vom Orsainne der Netzhaut von Dr. Ewald Hering. — Hierin finden sich auch die beiden genannten Pseudoskopien. Dieselben sind also wohl vom Dr. Hering zuerst gefunden.

Beobachtungen über das Schätzen von Distanzen. Die Fig. 3, 4, 5, 6, 7 und 8 Taf. III zeigen Pseudoskopien, von denen man die Fig. 4 sogleich als die bekannte Zöllner'sche Täuschung erkennen wird. Fig. 3 Taf. III zeigt eine Umkehrung von Fig. 1 Taf. III; die Parallelen erscheinen hier innerhalb der Parallelogramme zusammengedrückt. Fig. 5 zeigt dieselbe Erscheinung nur in etwas anderer Form. Die gerade Linie ist hier nach dem Mittelpunkt der concentrischen Kreise zu eingedrückt. In Fig. 6 Taf. III erscheint die schräge Schneidende gebrochen, wie ein ins Wasser gehaltener Stock. Der Theil der Linie, der durch die Parallelen geht, scheint steiler zu stehen als der andere Theil. Man kann dies auch dahin abändern, das man, wie in Fig. 7 Taf. III, eine Linie hinzufügt. In Fig. 7 Taf. III, erscheint dann nicht *b* sondern *c* als die Fortsetzung von *a*. In Fig. 8 Taf. III scheint die schräge Linie gebrochen zu seyn, das mittlere Stück erscheint viel steiler als die beiden äußeren.

Diese Täuschungen sollen nun immer so vor dem Auge befindlich angenommen werden, daß die in denselben vorkommenden Parallelen horizontal liegen. Die Täuschungen sollen der Kürze wegen mit I, II, III, IV, V, VI, VII und VIII bezeichnet werden, so daß diese Reihenfolge mit der Reihe der Zahlen der Figurentafel correspondirt. Die Figuren zeigen die Täuschungen nur in kleinem Maafse, ich habe zu meinen Versuchen meist Zeichnungen von der Größe eines halben Bogens Schreibpapier benutzt.

Unter dem Einfallswinkel der Querlinien ist der Winkel verstanden, den diese Linien mit den horizontalen Parallelen machen. Untersucht man nun die Täuschungen, so findet man, daß bis zu einem gewissen Grade die Intensität derselben mit der Abnahme des Einfallswinkels der Querlinien zunimmt, die Täuschung erscheint um so augenfälliger, je schräger die Querlinien liegen. Dies gilt jedoch nur bis zu einer gewissen Gränze, denn der Hr. Dr. Zöllner hat nachgewiesen, daß bei der Täuschung IV ein Maximum der Intensität bei etwa 30° stattfindet. Nimmt der

Einfallswinkel noch mehr ab, so nimmt auch die Intensität ab. Da dies für IV gilt, so wird es auch für die andern Täuschungen gelten.

Als zweite Eigenthümlichkeit ergibt sich, daß die Intensität der Täuschung zunimmt, wenn man bei I, III, IV die Anzahl der Querstriche, bei V der Kreise, bei VI und VII der Parallelen vermehrt.

Sehr wichtig ist endlich Folgendes:

Wenn man die Täuschung IV in der Höhe der Augen an die Wand hängt, und sich dann in senkrechter Richtung von ihr entfernt, so wird man, wenn man eine ziemlich große Zeichnung genommen, anfangs die Convergenz der Parallelen, die jene Täuschung zeigt, wenig bemerken, bald wird aber ein Maximum der Convergenz eintreten; entfernt man sich dann weiter, so wird die Täuschung immer mehr abnehmen und man wird schliesslich auf einen Punkt kommen, wo die Parallelen wieder wirklich parallel erscheinen. Es ist nur Rücksicht darauf zu nehmen, daß man die Zeichnung auch noch deutlich sehe. Ebenso verschwinden die andern Täuschungen, oder werden wenigstens schwächer, mit Ausnahme von VIII. Entfernt man sich in der angegebenen Weise von VIII, so erscheint die schräge Schneidende immer stärker gebrochen, das mittlere kleine Stück stellt sich immer steiler, und zwar in überraschend starkem Maasse.

Sobald die Eigenschaft des Verschwindens der Täuschungen bemerkt war, wurde auch sogleich untersucht, ob die Entfernung, bei der dies einträte, für verschiedene Zeichnungen einer bestimmten Täuschung constant sey. Eine später angegebene Beobachtungsreihe solcher »Verschwindungsentfernungen«, wie ich sie nennen möchte, wird zeigen, daß eine solche Constanz vorhanden ist, und erkennen lassen, von welchen Umständen die Größe der Entfernung abhängt.

Dann zeigte sich bei fast allen Täuschungen, daß, wenn man dieselben um eine verticale Axe dreht, die Pseudoskopie verschwindet, dagegen stärker hervortritt, wenn

man um eine horizontale Axe dreht. Zeichnete man die Figuren statt auf ein Blatt Papier auf eine Kugel, oder projecirte sie durch eine Linse von einem Blatt Papier auf eine mattgeschliffene Glaskugel, so blieben die Täuschungen, so lange nicht die Perspective wesentlich Einfluß übte, oder die Linse kein gutes Bild mehr gab, vollkommen sichtbar. Wandte man in I, III und IV statt der geraden Parallelen concentrische Kreise an, so wurden die Täuschungen unter sonst gleichen Umständen um so weniger sichtbar, je kleiner der Halbmesser der Kreise wurde. Endlich wurden folgende Versuche angestellt. Bei I, III, IV, VI und VIII wurden die horizontalen Parallelen auf ein Blatt und, was dann noch an der Zeichnung fehlte, auf ein anderes gezeichnet. Sodann wurden beide Blätter so ins Stereoskop gebracht, daß sie zusammen die entsprechende ganze Zeichnung gaben. Das Resultat war, eine Täuschung blieb ganz aus bei VI und VIII, während bei den andern Zeichnungen die Verzerrung zuweilen in geringem Maasse sichtbar war. Hieran schloß sich noch folgende Erscheinungen:

Zeichnet man einen Kreis und daneben eine Gerade, die genau die Länge des Durchmessers hat, so wird man stets die nebengezeichnete Linie für größer als den Durchmesser des Kreises halten. Schlägt man über einer Linie einen Halbkreis, so erscheint dieser stets zu flach; wie es denn bekannt ist, daß die Architekten alle ihre Bögen „überhöhen,“ wie sie es nennen, um diesen Fehler des Augenmaasses zu beseitigen. Noch besser sieht man die Verflachung eines Halbkreises wenn man in denselben einen concentrischen Kreisabschnitt zeichnet.

Einige andere hierher gehörige Erscheinungen sollen, da ihre Erklärung doch nicht versucht werden wird, am Schlusse angegeben werden.

Die oben erwähnten Beobachtungen über Distanzschätzen haben zwei Resultate gegeben, nämlich:

1) Man ist mit einem Auge nicht im Stande eine Distanz zu halbiren; man wird einen constanten Fehler nach

der einen Seite hin begeben, und beobachtet man mit dem andern Auge, denselben Fehler nach der entgegengesetzten Seite.

2) Zieht man eine begränzte gerade Linie und marquirt die Enden derselben durch etwas dickere Punkte, setzt dann in die eine Hälfte der Linie noch einige marquirte Punkte und versucht nun die ganze Strecke nach dem Augenmaafs zu halbiren, so wird man stets die Hälfte in der sich jene Punkte befinden zu klein machen. Es ist nicht nöthig, daß die Linie auf der sich die Punkte befinden wirklich gezogen sey, die Punkte müssen nur in einer Geraden liegen, die selbst vorhanden seyn kann oder nicht. Diese Thatsache ist durch über 1000 Versuche, die von den verschiedensten Beobachtern angestellt wurden, erprobt.

Es soll nun im folgenden der Versuch gemacht werden, den größten Theil der so eben angegebenen Erscheinungen aus einem Gesichtspunkt zu betrachten und einheitlich zu erklären. Manches wird freilich für jetzt noch unerklärt bleiben, doch ist zu erwarten, daß das hier gegebene Princip, mit Hülfe weiterer Beobachtungen und Ausarbeitung, auch die hier nicht erklärten Erscheinungen umfassen wird. Es soll zuerst das Einfachste, die Distanzen, betrachtet werden.

I. Das Schätzen der Distanzen.

Um möglichst kurz seyn zu können, sind folgende Beschränkungen und Erklärungen einzuführen. Es wird angenommen die Netzhaut sey eine Kugel, was sie in Wirklichkeit nicht ist. Der erste und zweite Knotenpunkt des Auges sind in einem einzigen zusammengezogen, und wenn nicht speciell etwas Anderes bemerkt ist, so wird angenommen, dieser Knotenpunkt liege im Mittelpunkt der Netzhaut. Endlich ist nach Helmholtz der Punkt mit dem ein Auge fixirt, nicht der Pol der Netzhaut; es wird trotzdem angenommen, daß das Bild eines fixirten Punktes in die optische Axe des Auges falle. Diese Beschränkungen ändern an den Betrachtungen im Wesentlichen Nichts, sie

vereinfachen dieselben aber bedeutend. Wo sie das Resultat beeinflussen, sind sie, so weit es geht, berücksichtigt. Endlich soll noch folgende Bezeichnungsweise eingeführt werden.

Die Entfernung zweier Punkte von einander, die durch eine Linie verbunden seyn können oder nicht, soll eine *einfache Distanz* oder ein *Distanzelement* heißen. Das Kriterium einer einfachen Distanz oder eines Distanzelementes ist, daß sich in derselben keine andern markirten Punkte befinden als die Enden. Liegen mehrere Punkte in einer Geraden, so wird die ganze Gerade als aus so vielen Distanzelementen zusammengesetzt betrachtet, als sie durch die Punkte angegebene Theile enthält. Eine Distanz im Allgemeinen ist also immer als die Summe, oder wenn die Elemente unendlich klein werden, als das Integral aller in ihr enthaltenen Distanzelemente zu betrachten.

Ist nun (Fig. 9 Taf. III) NN' die Netzhaut, K der Knotenpunkt des Auges; $AB = D$ und $BC = D'$ zwei einfache Distanzen, r der Radius der Netzhaut, und ω und ω' die Gesichtswinkel der Linien, so ist

$$D : D' = r \operatorname{tg} \omega : r \operatorname{tg} \omega'.$$

Will also das Auge das Verhältniß der beiden Distanzen richtig schätzen, so müßte es dieselben nach den Tangenten der Bilder derselben auf der Netzhaut schätzen. Würde das Verhältniß von D und D' nach dem Verhältniß ihrer wirklichen Bilder, also nach den Bögen $a'b$ und $b'c'$ beurtheilt, so würde ein Fehler begangen. Da alle Schätzung auf Vergleichung beruht, so ist also allgemein zu sagen, daß eine einfache Distanz, die senkrecht zur Sehaxe ist, nur richtig nach der Tangente ihres Gesichtswinkels geschätzt werde. Man hat bisher angenommen, das Maßgebende beim Beurtheilen einer Länge sey der Winkel unter dem dieselbe erscheint, oder vielmehr der Bogen den sie auf der Netzhaut bildet. Wäre das der Fall, so würden, wenn D eine einfache Distanz und d die geschätzte Länge derselben, sich diese beiden Größen verhalten wie

die Tangente zum Bogen des zugehörigen Gesichtswinkels, so daß man hätte,

$$A = D \frac{\text{arc } \omega}{\text{tg } \omega}.$$

Das Princip, das den sämtlichen Erscheinungen zu Grunde gelegt wird, besteht nun einfach darin, daß man einen Schritt weiter geht und sagt:

Jede einfache Distanz wird vom Auge nicht nach der Tangente des Gesichtswinkels geschätzt, wie es ohne einen Fehler zu begehen geschehen müßte, noch nach dem Bogen auf der Netzhaut, wie man bisher angenommen, sondern nach der Sehne die dem Gesichtswinkel der Distanz im Auge zugehört.

Es ist daher in obiger Formel der Bogen durch die Sehne zu ersetzen, wenn man die geschätzte Länge einer einfachen Distanz erhalten will. Es ist

$$A = D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\text{tg } \omega}$$

und man begeht mithin beim Schätzen den Fehler

$$F = D - A = D \left(1 - \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\text{tg } \omega} \right).$$

Jede einfache Distanz wird hiernach zu klein geschätzt. Liegt das Distanzelement, um das es sich handelt, nicht senkrecht zur optischen Axe des Auges, so kann es so liegen, daß die sogenannte Bildaxe, eine vom Knotenpunkt nach einem der Endpunkte gezogene Linie senkrecht zu der Distanz ist. Dann bleibt die ganze Betrachtung wie sie eben angestellt wurde. Liegt aber das Distanzelement wie in Fig. 10 Taf. III, wo NN' die Netzhaut und DD' eine einfache Distanz ist, so ziehe man DD'' senkrecht zu dKD , dann wäre die geschätzte Länge von DD'' ,

$$A'' = DD'' \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\text{tg } \omega}.$$

Betrachtet man aber DD' mit einem Auge, oder ist das körperliche Sehen möglichst gering, d. h. wird man sich

der Richtung der Linie DD' nicht bewußt, und nur unter dieser Voraussetzung gelten diese Untersuchungen, so wird man DD' in eine zu KD senkrechte Ebene versetzen, es wird also fürs Auge mit DD'' zusammenfallen. Ist nun $A' = D\alpha$ und zieht man $K\alpha\beta$, so wird die geschätzte Gröfse von DD' gleich $D\beta$ seyn. Da aber $\alpha\beta$ sehr nahe parallel zu $D'D''$ ist, so wird man setzen können

$$D\alpha : D\beta = DD' : DD''$$

und bezeichnet man DD' mit D , und $D\beta$ mit A , so ist

$$A = \frac{D\alpha \cdot DD'}{DD''} = D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\lg \omega}$$

Welche Lage mithin auch eine einfache Distanz zum Auge haben mag, es gilt immer für die geschätzte Länge derselben die obige Fundamentalformel. —

Als zweiter Grundsatz ist sodann folgender aufzustellen:

Besteht eine Distanz aus mehreren Distanzelementen, so ist die geschätzte Gröfse der Gesamtdistanz gleich der Summe der geschätzten Gröfßen der Distanzelemente.

Aus diesen beiden Sätzen, demjenigen von der Schätzung eines Distanzelementes und dem von der Zusammensetzung der Distanzelemente, ergibt sich sogleich die Erklärung der angegebenen Halbirungsversuche. Es seyen (Fig. 11 Taf. III) A, B, C, D und E marquirte Punkt in einer Geraden und es sey $AD = DE$. NN' sey die Netzhaut und K der Knotenpunkt des Auges. Dann setze man noch

$$AB = D$$

$$BC = D'$$

$$CD = D''$$

$$DE = D'''$$

und bezeichne die zugehörigen Gesichtswinkel mit ω , so ist

die geschätzte Gröfse vom DE gleich $D''' \frac{2 \sin \frac{\omega'''}{2}}{\lg \omega'''}$ und die geschätzte Gröfse von AD gleich

$$D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\lg \omega} + D' \frac{2 \sin \frac{\omega'}{2}}{\lg \omega'} + D'' \frac{2 \sin \frac{\omega''}{2}}{\lg \omega''}$$

Nun ist aber, wenn die letzte Summe durch

$$\Sigma D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\operatorname{tg} \omega}$$

bezeichnet wird,

$$\Sigma D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\operatorname{tg} \omega} > D''' \frac{2 \sin \frac{\omega'''}{2}}{\operatorname{tg} \omega'''}$$

Das Auge wird also die Größen AD und DE nicht für gleich halten, es wird also D nicht in der Mitte von A und E zu liegen scheinen. Ist daher D variabel und soll nach dem Augenmaafs in die Mitte von A und E gestellt werden, so wird man D immer zu weit nach A rücken und zwar um die Gröfse

$$\Sigma D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\operatorname{tg} \omega} - D''' \frac{2 \sin \frac{\omega'''}{2}}{\operatorname{tg} \omega'''}$$

Alle Beobachtungen zeigen, dafs man D wirklich zu weit nach A beim Halbiren rückt, wie die folgenden Tabellen beweisen. Will man die absolute Gröfse des Fehlers kennen, so mufs man dazu nur die Entfernung DK und die Gröfsen AE, AB, BC kennen. Setzt man dann jene Differenz gleich Null, so kann man eine Gleichung für CD oder DE oder, was bequemer wäre, für ω'' oder ω''' erhalten.

Es ist aber einfacher indirect zu verfahren, indem man annimmt, D stände wirklich in der Mitte von A und E und nun das Stück berechnet, um das man AD gröfser schätzen würde als DE . Es ist klar, dafs wenn man die beiden gleichen Distanzen um das Stück ungleich sieht, man sie um ebenso viel ungleich machen mufs, um sie gleich zu sehen. Man berechne also die scheinbaren Gröfsen der sämtlichen Distanzelemente, und ziehe von der Summe derjenigen, die auf der einen Hälfte liegen, die scheinbare Gröfse der andern Hälfte ab. Diese Differenz ist der Fehler, den man beim Halbiren begehen mufs. Die Rechnung ist wirklich für einige Versuchsreihen gemacht, und hat eine genügende Uebereinstimmung des theoretisch

gefundenen Fehlers mit dem durch die Beobachtung selbst gegebenen erwiesen.

Die Halbierungsversuche wurden mit einem Instrument angestellt, das einem Stangenzirkel ähnlich ist. Auf einem viereckigen Eisenstabe befanden sich verschiebbar eine Anzahl Messingklötze, die auf der einen Seite Schrauben trugen, um sie festzustellen, auf der andern etwa 30^{mm} lange Stahlspitzen. Die geschwärzten Enden dieser Spitzen dienten als marquirte Punkte, und durch die folgende Vorrichtung war dafür gesorgt, daß man nur die Enden der Spitzen sah und daß das Auge eine constante Entfernung von denselben hatte. Fig. 12 Taf. III zeigt die Vorrichtung zum Beobachten. Ein länglicher Klotz *aa* war mit weißem Papier überzogen und auf einem Tisch befestigt. An den Seiten trug derselbe zwei drehbare Arme *bb*, die wieder jeder einen Arm *c* trugen. Zwischen diesen letzteren befand sich drehbar ein mit Papier überzogenes Brett *dd*, welches schräg gegen den Klotz gestellt wurde, so daß für das oben befindliche Auge kein Zwischenraum zwischen Brett und Klotz sichtbar war, und beide nur eine weiße Fläche zu bilden schienen. Das Brett war aber so viel höher und so schräg gestellt, daß die Zirkelspitzen hindurchgeschoben werden konnten und die Hände den Zirkel bequem unter dem Brett hielten. Am Ende des Tisches befanden sich zwei Ständer *ee*, die oben zwischen sich ein Brett trugen, welches drehbar war und beim Beobachten senkrecht zu der Richtung von der Mitte desselben zu der Kante auf der die Zirkelspitzen lagen, gestellt wurde. Das Brett hatte Einschnitte für die Augen und die Nase und beim Beobachten wurde die Stirn fest gegen dasselbe gelegt. Diese Einrichtung bietet den Vorzug, daß die Spitzen immer in derselben Lage und Entfernung zum Auge liegen, und daß Alles Andere verdeckt ist, so daß man nur die Spitzen sieht. Durch Verschieben des Klotzes oder Heraus- und Herabrücken der Ständer kann die Entfernung vom Auge beliebig geändert werden. Wurde mit einem Auge beobachtet, so befand sich vor der andern Augen-

	Linkes Auge.		Rechtes Auge.		Beide Augen.	
	L.	R.	L.	R.	L.	R.
M	58,9	60,4	57,9	58,4	56,8	58,4
F _m	56,1	60,0	56,0	55,5	57,2	57,7
F _w	58,1	59,6	57,6	56,5	56,0	59,4
	61,1	58,5	55,7	54,6	56,0	57,3
	59,3	61,1	57,0	57,4	55,5	57,6
	59,9	59,0	57,4	56,4	56,2	58,0
	57,2	58,9	55,6	57,5	56,2	58,1
	61,2	59,0	56,7	54,5	56,2	58,6
	61,2	57,0	56,4	55,0	55,8	58,8
	62,1	57,5	58,9	55,2	56,4	59,6
M	59,31	56,62	57,13	58,92	56,50	58,74
F _m	1,53	1,15	1,81	1,02	1,25	1,25
F _w	0,22	0,16	0,26	0,15	0,18	0,18

1) Bei den zweiten 10 Beobachtungen dieser Columnne hatte wahrscheinlich der Zirkel immer falsch gelegen; sie sind deshalb verworfen.

	Linkes Auge.		Rechtes Auge.		Beide Augen.	
	L.	R.	L.	R.	L.	R.
M	59,43	53,33	55,35	58,80	58,68	54,03
F _m	1,31	1,57	1,94	1,77	1,44	1,41
F _v	0,17	0,22	0,28	0,25	0,21	0,20
	60,5	50,9	59,1	59,4	59,7	57,1
	60,9	54,8	54,9	56,9	59,7	53,0
	59,4	53,5	56,1	61,3	56,7	56,1
	59,2	51,9	53,0	58,0	59,6	53,3
	58,0	53,2	56,5	55,5	57,1	54,3
	60,0	50,9	54,5	61,2	60,4	55,0
	61,6	52,8	56,9	58,3	58,4	56,2
	58,5	51,6	54,2	59,5	60,7	54,5
	58,4	55,8	55,8	58,2	60,7	55,0
	61,4	52,6	58,0	58,5	58,5	53,5

Betrachtet man bei diesen Beobachtungen die Mittel aus je 20 Einstellungen, so zeigt sich, daß

1) bei beiden Beobachtern beim Einstellen mit einem Auge das Mittel für das linke Auge bei der linken Lage des Zirkels größer ist als bei der rechten Lage. Beim rechten Auge findet das Umgekehrte statt. Beim Beobachten mit beiden Augen gehen die Einstellungen des ersten Beobachters nach denjenigen seines rechten, die meinigen nach den meines linken Auges.

2) Erkennt man deutlich eine persönliche Differenz. Die Mittel bei der linken und rechten Lage des Zirkels weichen bei meinen Beobachtungen weiter von einander ab, als bei den ersten 120 Einstellungen.

Eine solche persönliche Differenz kann nicht überraschen, merkwürdig ist aber der Unterschied in der rechten und linken Lage. Derselbe bedarf einer genauern Untersuchung. Nimmt man aber fürs Erste ohne ihn zu berücksichtigen, das Mittel für die einzelnen Augen der Beobachter, so hat man

	Linkes Auge.	Rechtes Auge.	Beide Augen.
1)	57,97	58,03	57,62
2)	56,41	57,07	56,35

Man sieht, diese Zahlen sind abgesehen von dem Unterschied zwischen den Beobachtern sehr nahe constant. Das Gesamtmittel beträgt für den ersten Beobachter 57,87, für den zweiten 56,61. Dadurch ist jedenfalls nachgewiesen, daß D wirklich zu nahe an A gestellt worden, und zwar im Mittel aus 240 Beobachtungen, um

$$3,31^{\text{mm}}$$

denn CD beträgt, wenn D in der Mitte liegt $60,55^{\text{mm}}$.

Die persönliche Differenz der beiden Beobachter beim Beobachten mit einem Auge liegt darin, daß der erste Beobachter stark fernsichtig ist, während ich auf dem einen Auge ziemlich normal, auf dem andern aber kurzsichtig bin.

Die Einstellungen mit beiden Augen gehen deshalb beim ersten Beobachter nach den seines rechten, bei mir nach den meines linken Auges, weil ich gewohnt bin mit dem

linken zu schätzen, während jener dazu hauptsächlich das rechte benutzt. Bestäße Jemand zwei ganz gleiche Augen und benutzte sie gleichmäÙig, so müÙte der Unterschied zwischen L und R beim Beobachten mit beiden Augen wegfallen.

Eine zweite Versuchsreihe zweier Beobachter ist folgende:

$$AE = 241,9^{mm}$$

$$AB = 22,6$$

$$BC = 65,5$$

Die Entfernung vom Knotenpunkt betrug 328^{mm} . CD wurde abgelesen. Jede der gegebenen Zahlen ist ein Mittel aus 10 Beobachtungen, so daÙ im Ganzen 80 Einstellungen gemacht sind, und zwar von jedem Beobachter 40 mit beiden Augen.

Man sieht aus den Zahlen, daÙ der erste Beobachter hauptsächlich mit dem linken, der zweite mit dem rechten Auge geschätzt hat.

	L.	R.
I.	29,24	28,76
	29,45	26,38
II.	27,33	31,13
	26,82	28,53

Das Gesamtmittel ist $= 28,45$. CD hätte gleich $32,85$ seyn müssen, also ist der Fehler oder die GröÙe um die D zu nahe an A gerückt wurde

$$= 4,40^{mm}$$

Folgende dritte Beobachtungsreihe habe ich selbst gemacht. Es war $AE = 100$, $AB = 25$, $BC = 10,5$. Die Entfernung vom Knotenpunkt betrug 226^{mm} . AD wurde abgelesen.

Linkes Auge.		Rechtes Auge.	
L.	R.	L.	R.
49,0	48,4	49,2	48,4
48,9	48,0	48,6	49,2
49,1	47,6	50,1	48,5
48,8	47,7	49,3	49,3
48,6	47,0	48,7	48,0
48,5	48,0	48,5	49,0
48,6	48,1	47,7	48,9
47,9	47,6	47,7	49,2
48,6	48,0	48,5	50,3
48,4	48,4	47,6	48,9
48,64	47,88	48,59	48,97

Das Gesamtmittel ist 48,52, also der begangene Fehler, da $AD = 50,0$ seyn müßte, im Mittel aus 40 Beobachtungen
 $= 1,48^{\text{mm}}$.

Auch in dieser Tabelle zeigt sich der Unterschied in der linken und rechten Lage des Zirkels. Es ist nun zwar zu vermuthen, daß jedes Gesamtmittel frei von dem Einfluß der Lage ist, doch scheint es durchaus nöthig, über die Natur dieses Einflusses Aufschluß zu erhalten. Zu dem Zweck wurden folgende Versuche gemacht. Alle Spitzen bis auf drei wurden von der Eisenstange entfernt, von diesen wurden die beiden äußeren festgeschroben, und nun ebenso wie früher mit der dritten Spitze halbirt. Die nachstehende Versuchsreihe wurde von mir unter denselben Umständen wie die zuletzt angegebene gemacht. Die Gesamtdistanz betrug ebenfalls 100^{mm} und die Entfernung vom Knotenpunkt 226^{mm} .

Abgelesen wurde jetzt immer die linke Seite des Zirkels.

Linkes Auge.				Rechtes Auge.			
Es wurde immer links abgelesen.							
50,4	49,1	50,9	51,0	50,1	49,6	50,5	50,6
50,3	49,4	50,9	50,6	50,6	50,7	49,8	50,3
50,8	50,4	50,6	50,6	50,4	49,1	50,9	50,1
50,5	50,9	51,4	50,1	48,8	49,1	50,5	49,1
51,4	50,7	50,2	51,6	50,1	48,9	49,6	49,6
50,4	50,8	50,0	49,7	49,8	50,5	49,5	48,7
49,0	50,5	50,2	50,3	50,3	49,0	49,9	49,4
49,9	50,9	50,0	50,1	50,4	50,5	48,6	50,4
50,4	50,6	49,9	51,0	49,8	50,6	48,5	50,8
49,9	50,0	49,9	50,0	48,4	50,5		49,2
50,30	50,33	50,30	50,40	49,87	49,85	49,84	49,82
M	50,33			49,845			
F _m	0,50			0,66			
F _v	0,05			0,07			

Die Mitte hat somit für das linke Auge scheinbar bei 50,33, für das rechte bei 49,845 gelegen, so daß die linke Seite vom linken Auge, wenn die Spitze genau in der Mitte liegt, um 0,33 zu klein, vom rechten dagegen um 0,455 zu groß geschätzt wird.

Um also in den vorigen Versuchen den Fehler zu erhalten, der bloß durch die eingeschobenen Spitzen hervorgerufen ist, mußte man die dort erhaltenen Zahlen nicht von der wahren Mitte abziehen, sondern von den auf die eben angegebene Weise durchs Augenmaafs selbst erhaltenen Mitten. Thut man dies für die letzte Beobachtungsreihe, für die soeben die scheinbaren Mitten bestimmt sind so erhält man statt der Fehler die von der wahren Mitte an gerechnet sind, nämlich

Linkes Auge.		Rechtes Auge.	
L	R	L	R
1,36	2,12	1,41	1,03
jetzt die entsprechenden Fehler			
1,69	1,79	1,26	1,19.

Diese Zahlen sind für jedes Auge constant ¹⁾, und das zeigt, daß jene Abweichung in der Lage *L* und *R* lediglich davon herrührt, daß man überhaupt eine Linie, auch ohne daß sie markirte Punkte enthält, nicht zu halbiren vermag. Man müßte also für jede der obigen Versuchsreihen auch eine Versuchsreihe haben, die den scheinbaren Halbierungspunkt giebt. Man sieht aber leicht, daß das Gesamtmittel frei von dem Einfluß der Lage seyn wird.

Als experimenteller Beweis diene dafür, daß wenn man in der letzten Beobachtungsreihe das Mittel der Fehler von der wahren, und das Mittel der Abweichungen von den scheinbaren Hälften nimmt, diese genau gleich sind. Die beiden Mittel sind genau 1,48^{mm}.

Der begangene Fehler rührt bei den obigen Versuchen also nur von dem Einfluß der eingeschobenen Spitzen *B* und *C* her.

Nach der gegebenen Formel

$$F = \Sigma D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\lg \omega} - D \frac{2 \sin \frac{\omega''}{2}}{\lg \omega''}$$

ist es nun leicht für jede Beobachtungsreihe den Fehler aus den gegebenen Distanzen und der Entfernung vom Auge theoretisch zu bestimmen.

Für unsere Versuche wurde gefunden:

Versuchsreihe	<i>F</i>	
	Beobachtet.	Berechnet.
I.	3,31	4,47
II.	4,40	4,62
III.	1,48	0,84

Es ist dies eine Uebereinstimmung der Theorie und Beobachtung, die vollständig genügt, wenn man die beschränkte Zahl der Beobachtungen und der Beobachter bedenkt. In der ersten Versuchsreihe weichen die Mittel der beiden Beobachter um 1,26^{mm} von einander ab, also wei-

1) Es macht sich die Verschiedenheit meiner Augen wieder sehr bemerklich.

ter als hier der berechnete vom beobachteten Werth. Sodann sind die Annahmen, die bei der Berechnung über die Form des Auges gemacht sind, nicht genau und müßten durch schärfere ersetzt werden. Ich hielt das aber bei der vorliegenden Zahl von Beobachtungen für unnöthig, und es sollte überall nur die Möglichkeit einer Berechnung des Fehlers und einer Uebereinstimmung der Theorie und der Versuche, selbst in den numerischen Werthen, gezeigt werden.

Es bleibt nun noch der Fehler bei den Halbierungsversuchen ohne eingeschobene Spitzen zu erklären. Sind zwei einfache Distanzen gegeben, die in einer zur Sehaxe senkrechten Geraden neben einander liegen, und ist der gemeinschaftliche Punkt derselben fixirt, so werden, wenn die Distanzen gleich sind, auch ihre scheinbaren Gröfsen genau dieselben seyn, wenn wirklich das Auge eine Kugel wäre. Nun ist bekannt, dafs das Auge in den verschiedenen Richtungen verschiedene Krümmungen hat, es läfst sich aber auch annehmen, dafs in einem einzigen, z. B. dem horizontalen Schnitt, die Krümmung nicht an allen Stellen dieselbe ist. Für verschiedene Krümmungen der Netzhaut

wird nun in dem Ausdruck $D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\operatorname{tg} \omega}$, $\operatorname{tg} \omega$ dasselbe bleiben, für $2 \sin \frac{\omega}{2}$ wird man aber die Gerade setzen müssen, die die beiden Endpunkte der Distanz auf der Netzhaut mit einander verbindet. Diese wird je nach der Krümmung der Netzhaut an jener Stelle eine verschiedene seyn. Es müssen daher auch die scheinbaren Gröfsen der Distanzen an den verschiedenen Stellen verschieden seyn. Unsere Versuche ergeben, dafs die scheinbare Gröfse einer Distanz auf der einen Seite eine andere ist, als auf der andern, und zwar liegen die Stellen der gleichen Schätzung in beiden Augen symmetrisch, man schätzt in beiden Augen eine Distanz, die nach Aufsen liegt zu klein. Die dadurch angezeigte Symmetrie in der Krümmung des horizontalen Schnitt-

tes der Netzhaut dürfte vielleicht durch den Eintritt des Sehnerven bedingt seyn.

Aus der gegebenen Erklärung ergibt sich auch sofort weshalb das Mittel aus den rechts und links Lagen ziemlich frei seyn muß vom Einfluß der Lage, also der Krümmung der Netzhaut.

Endlich möge folgende Bemerkung die Betrachtung der Distanzen beschließen.

Nimmt man in der Formel für die scheinbare GröÙe einer Distanz

$$A = D \frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\tan \omega}$$

den Winkel ω unendlich klein, so ist $\frac{2 \sin \frac{\omega}{2}}{\tan \omega} = 1$
also dann

$$dA = dD$$

also auch

$$\sum dA = \sum dD$$

d. h. besteht eine Distanz aus lauter unendlich kleinen Distanzelementen, so ist die scheinbare Länge der Gesamtdistanz gleich der wirklichen.

II. Das Schätzen der Winkel und die optischen Täuschungen.

Es kann jetzt die Frage entstehen, ob für das Schätzen der Winkel und Flächen ähnliche Gesetze existiren, wie dasjenige ist, welches für die Distanzen gefunden wurde. Winkel und Flächen werden gewöhnlich von einfachen Linien begrenzt, und es könnte die falsche Schätzung dieser schon allein einen Einfluß auf die scheinbare GröÙe der Winkel und Flächen ausüben. Da die Versuche, die sich auf Flächen beziehen, noch zu unbedeutend sind, um einen Anhalt für die theoretische Betrachtung zu liefern, so soll im folgenden nur von den Winkeln gehandelt werden, da für die bei ihnen zu erhaltenden Resultate die optischen Täuschungen als Prüfung dienen können.

Es soll aber auch bei den Winkeln nur der einfachste Fall betrachtet werden, nämlich derjenige, wenn die Schei-

tel der Winkel in der Sehaxe liegen, und ihre Ebene senkrecht zu jener Axe ist. Die Schenkel der Winkel werden immer als unter sich gleich angesehen.

Ist nun (Fig. 13 Taf. III) ABC ein Winkel dessen Ebene senkrecht zur Ebene der Zeichnung ist, ferner die Sehaxe Bb senkrecht zur Ebene des Winkels, M der Mittelpunkt der Netzhaut NN' . Dann ist das Tangentenbild des Winkels ABC der Winkel abc , das Netzhautbild aber der sphärische Winkel dbe .

Es ist aber $ABC = abc = \text{sphär. Wink. } dbe$.

Schätzte man also den Winkel ABC nach seinem Netzhautbilde, so würde man, im Gegensatz zu dem bei den Distanzen gefundenen Satze, keinen Fehler begehen. Nun wird aber die Linie AB nach der Sehne db geschätzt, und BC nach der Sehne eb . Es soll daher angenommen werden, daß man auch den Winkel ABC nach der Gröfse des von den Sehnen eingeschlossenen Winkels schätze, der der zu ABC gehörige Sehnenwinkel genannt werden soll. Diese eine Annahme giebt aber noch nicht in allen Fällen Aufschluß über die wirkliche scheinbare Gröfse des betrachteten Winkels. Sind z. B. zwei schneidende Linien gegeben, und ist der Durchschnittspunkt fixirt, und würde nun jeder Winkel einfach nach seinem Sehnenwinkel geschätzt, so hätte man für die Summe der scheinbaren Gröfsen der Winkel die Summe der vier Sehnenwinkel. Diese Summe ist aber als die Summe der Winkel einer Raumecke immer kleiner als 360° . Die Summe der scheinbaren Gröfsen muß aber 360° ausmachen, denn wie die vier Winkel in Wirklichkeit den ganzen Raum um den Punkt einnehmen, so sehen wir diels auch die scheinbaren Winkel thun.

Der Grund warum, im Gegensatz zu den Distanzen, bei den Winkeln die scheinbare Gröfse aus der gemachten Annahme noch nicht direct folgt, liegt in Folgendem. Eine Distanz ist etwas für sich Bestehendes; ist dagegen ein Winkel gegeben, so ist damit für unsere Anschauung zu-

gleich ein zweiter Winkel bestimmt, derjenige der den ersten zu 360° ergänzt. Die analoge Ergänzung einer Distanz wäre die Unendlichkeit, da diese aber für alle Distanzen dieselbe ist, mithin kein Functionsverhältniß zwischen ihr und der Distanz stattfindet, so kann diese letztere für sich allein betrachtet werden. Das ist nicht ohne Weiteres bei einem Winkel erlaubt. Ferner kann die Summe von Distanzen jede GröÙe seyn, die Summe von Winkeln wird für die Anschauung nie die Summe von 360° übersteigen können, und diese Gränze hat die Eigenschaft, daß für sie wirkliche und scheinbare GröÙe dieselbe ist. Dieselbe Eigenschaft würde auch die unendlich große Distanz haben, aber diese kommt überall nicht zur Anschauung.

Es ist daher nöthig, bei der Bestimmung der scheinbaren GröÙe eines Winkels auf alle um denselben Punkt herum liegenden Winkel Rücksicht zu nehmen, und zu beachten, daß die Summe der scheinbaren GröÙen 360° betragen muß.

Dieser Bedingung wird in Verbindung mit der oben gemachten Annahme am einfachsten genügt, wenn das Gesetz der Winkelschätzung folgendermaßen ausgesprochen wird.

Die scheinbaren GröÙen der um einen Punkt herum liegenden Winkel sind proportional den zugehörigen Sehnenwinkeln, und gleich den Winkeln die man erhält, wenn man 360° im Verhältniß der Sehnenwinkel theilt.

Bei Anwendung dieses Satzes sind drei Fälle zu unterscheiden,

1) wenn nur ein Winkel gegeben ist, der kleiner als 180° ist. Der Winkel soll mit φ und sein Sehnenwinkel mit ψ bezeichnet werden. Dann ist im Auge nur der eine Sehnenwinkel ψ vorhanden, und dem Winkel $360 - \varphi$ entspricht kein solcher innerhalb der Netzhaut. Man muß aber als den zu $360 - \varphi$ gehörigen Sehnenwinkel naturgemäß den Winkel $360 - \psi$ ansehen. Bezeichnet mithin θ die scheinbare GröÙe von φ , so ist

$$\theta = \frac{360 \cdot \psi}{\psi + (360 - \psi)} = \psi.$$

Es ist also in diesem Fall die scheinbare GröÙe gleich dem Sehnenwinkel.

2) Sind mehrere Winkel, etwa φ und φ' gegeben, die zusammen kleiner als 180° sind, so wird man nach dem Obigen für θ und θ' , wenn ψ und ψ' die Sehnenwinkel sind, und ψ'' denjenigen Sehnenwinkel bezeichnet, der dem Winkel $(\varphi + \varphi')$ zugehört, wenn dieser Winkel als ein einziger betrachtet wird, leicht finden

$$\theta = \frac{360\psi}{\psi + \psi' + (360 - \psi'')}$$

$$\theta' = \frac{360\psi'}{\psi + \psi' + (360 - \psi'')}$$

3) Ist keiner der Winkel die um den Punkt herum liegen kleiner als 180° , so entspricht jedem derselben ein wirklicher Sehnenwinkel, und man hat

$$\theta = \frac{360\psi}{\psi + \psi' + \psi'' + \dots}$$

$$\theta' = \frac{360\psi'}{\psi + \psi' + \psi'' + \dots}$$

$$\theta'' = \frac{360\psi''}{\psi + \psi' + \psi'' + \dots}$$

usw. usw. usw.

Werden die gegebenen Winkel durch zwei schneidende Linien gebildet, so daß φ und φ' zwei Nebenwinkel sind, so findet man

$$\theta = \frac{180\psi}{\psi + \psi'}$$

$$\theta' = \frac{180\psi'}{\psi + \psi'}$$

Dieselben Werthe gelten natürlich auch für die andern Nebenwinkel.

$\theta - \varphi$ giebt nun allgemein den Fehler der beim Schätzen eines Winkels begangen wird; um θ und damit diesen Fehler zu finden, ist es nur noch nöthig die Beziehung zwischen φ und ψ aufzusuchen.

Ist (Fig. 14 Taf. III) ABC in derselben Lage zum Auge wie in der vorigen Figur und wird mit φ bezeichnet, so

ist auch abc gleich φ und ebenso dfe , wenn die Ebene dfe senkrecht zu Bb ist. Ferner ist $dbe = \psi$ und bezeichnet man noch Winkel amb mit ω und mb mit r , so ist

$$de = 2df \sin \frac{\varphi}{2}$$

$$de = 2db \sin \frac{\psi}{2}$$

also

$$\sin \frac{\psi}{2} = \frac{df}{db} \sin \frac{\varphi}{2}.$$

Nun ist

$$df = r \sin \omega$$

$$db = 2r \sin \frac{\omega}{2},$$

also

$$\sin \frac{\psi}{2} = \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\omega}{2}.$$

ω ist der Gesichtswinkel der Schenkel des Winkels oder wenn $r = 1$, so ist $tg \omega = ab = bc$.

Es ist ψ und mithin auch θ eine Function von φ und der Länge der Schenkel des Winkels.

Aus der Formel folgt, daß ψ immer kleiner als φ ist und es ist daher, wenn nur ein Winkel gegeben der kleiner als 180° ,

$$\theta < \varphi;$$

wenn mehrere gegeben sind, deren Summe kleiner als 180° ,

$$\theta < \psi; \theta' < \varphi' \text{ etc. etc.}$$

Man wird aber leicht finden, daß sich das kleinere der θ weniger von seinem zugehörigen φ unterscheidet als das größere.

Sind endlich zwei schneidende Linien gegeben, so ist $\varphi' = 180 - \varphi$ und man hat daher,

$$\sin \frac{\psi}{2} = \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\omega}{2}$$

$$\sin \frac{\psi'}{2} = \cos \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\omega}{2}.$$

Ist φ nun der spitze Winkel, so wird man sich leicht

durch eine numerische Rechnung oder eine geometrische Betrachtung überzeugen, daß

$$\theta > \varphi$$

$$\theta' < 180 - \varphi$$

Eine später angegebene Tabelle wird diese ersichtlich machen.

Als allgemeines Resultat ist daher Folgendes anzugeben.

1) Ist einer der um einen Punkt herum liegenden Winkel größer als 180° , so werden alle andern zu klein gesehen, und zwar die kleinsten unter denselben am Wenigsten.

2) Von den durch zwei Schneidende gebildeten Winkeln werden die spitzen zu groß, die stumpfen zu klein gesehen. Schneiden sich also (Fig. 15 Taf. III) die Linien AB und CD im Punkt P , so werden dem Auge die Schenkel AP und PC aus einander gerückt erscheinen, ebenso PB und PD . Die beiden Geraden werden also so erscheinen, wie sie in der Figur punktirt sind.

Hiermit ist zugleich die Erklärung der sämtlichen optischen Täuschungen und ihrer Eigenthümlichkeiten gegeben.

Stellt Fig. 16 Taf. III die Täuschung I dar, so werden darin alle durch einen Punkt gehenden Linien in der obigen Weise gedreht. Von diesen Drehungen werden nur die in der Figur punktirten zum Bewußtseyn kommen, denn die Schneidende EL wird bei F und M im umgekehrten Sinne gedreht wie bei N , ebenso erleidet GJ Drehungen in verschiedenem Sinne. Diese Linien werden daher unverzerrt erscheinen. Bleibt aber bei ihnen auch eine gewisse Drehung übrig, so wird sich diese doch dem Bewußtseyn viel weniger aufdrängen, als eine Verzerrung der Parallelen, da wir über den Parallelismus zweier Linien ein außerordentlich scharfes Urtheil haben. Daß die Parallelen nach den Seiten hin nicht mehr so stark convergiren, wie sie es eigentlich müßten, hat seinen Grund darin, daß hier schon ganz ungehindert die Schätzung des Abstandes der Parallelen von einander binzukömmt.

Nach diesem Beispiel erklären sich III; IV und V mit

großer Leichtigkeit. Bei IV wird durch die Summation der falschen Winkelschätzung eine geradlinige Convergenz der Parallelen hervorgebracht. VI beruht darauf, daß wenn gleich der spitze Winkel den die einfallende schräge Linie mit der obersten Parallele bildet, zu groß gesehen wird, dasselbe Princip während sie durch die Parallelen geht, bei jeder derselben in Anwendung kommt, dieselbe also innerhalb der Parallelen doch noch steiler stehen muß. (I)

II findet in folgender Weise seine Erklärung. Man wird die Linie AB (Fig. 17 Taf. III) in der Richtung BA sehen, CD in der Richtung CD . Verlängert man nun diese scheinbaren Richtungen, so bilden sie nicht mehr eine Linie. Zieht man aber in E , da wo AB die zweite Parallele schneiden würde, die Linie EF parallel CD , so erscheint diese in der Lage EA' , parallel CD , also als die Fortsetzung von BA . Die Linie FE scheint somit die Fortsetzung von BA zu seyn.

Bei VIII (Fig. 18 Taf. III) erscheint AB in der Richtung AB , DE in der Richtung DE , so daß AB und DE , wenn sie auch nicht die Fortsetzung von einander sind, doch dieselbe Richtung haben. Die Linie HG hingegen wird nicht bloß durch einen, sondern durch zwei spitze Winkel aus ihrer Lage gedreht, muß also steiler stehen als die äußeren Enden.

Die aufgestellte Theorie giebt somit eine hinreichende Erklärung der Täuschungen, sie muß sogar die Mittel liefern, neue Pseudoskopien zu construiren, da man mittelst derselben wenigstens bis zu einem gewissen Grade voraus sagen kann, ob und wie eine Zeichnung dem Auge verzerrt erscheinen wird. Vor allem Andern aber muß die Theorie, wenn sie anders richtig seyn soll, im Stande seyn, die oben angegebenen Eigenschaften der Pseudoskopien zu erklären.

Als erste Eigenschaft wurde angegeben, daß die Intensität der Täuschungen bis zu einem gewissen Grade zunimmt mit der Abnahme des Einfallswinkels der schrägen Querlinien, daß jedoch Dr. Zöllner bei der von ihm ge-

fundenen Täuschung ein Maximum der Intensität für einen Einfallswinkel von etwa 30° nachgewiesen hat. Hr. Dr. Zöllner nennt den pseudoskopischen Ablenkungswinkel denjenigen Winkel, den die beiden Parallelen mit einander zu machen scheinen, und findet aus seinen Beobachtungen für diesen Winkel, den er mit φ bezeichnet, für verschiedene Neigungen der Querlinien folgende Werthe:

Neigung =	20°	30°	40°	40°	50°	60° 1)
$\varphi =$	$2^\circ 40'$	$3^\circ 50'$	$2^\circ 34'$	$2^\circ 30'$	$1^\circ 30'$	$0^\circ 46'$

Diese Erscheinung wird vollständig erklärt seyn, wenn es gelingt nachzuweisen, daß der Fehler den man beim Schätzen der Winkel zweier schneidenden Linien begeht, ein Maximum für irgend einen Winkel ist. Auf dieser falschen Schätzung beruht nach unserer Theorie die Zöllner'sche Täuschung, findet also für jenen Fehler ein Maximum statt, so muß die Täuschung zeigen.

Schneiden sich zwei Linien, so wurde für die scheinbaren Größen der Nebenwinkel gefunden,

$$\theta = \frac{180\psi}{\psi + \psi'}; \quad \theta' = \frac{180\psi'}{\psi + \psi'}$$

worin

$$\sin \frac{\psi}{2} = \sin \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\omega}{2}$$

$$\sin \frac{\psi'}{2} = \cos \frac{\varphi}{2} \cos \frac{\omega}{2}$$

Der Fehler aber den man beim Schätzen begeht, ist $\theta - \varphi$. Statt nun den directen Weg einzuschlagen, (der übrigens nicht zum Ziel führt, da man für φ eine unlösliche transcendente Gleichung erhält) und durch Differentiation das Maximum zu suchen, kann man indirect verfahren und für verschiedene Werthe von φ , unter Annahme eines bestimmten ω , den Fehler $\theta - \varphi$ bestimmen, und sehen, ob sich ein Maximum desselben für irgend ein φ zeigt.

Es wurden nun nicht verschiedene Werthe von ω angenommen, sondern der Länge der Schenkel des Tangentenwinkels, abc in der Fig. 14 Taf. III. Die Länge von

1) Diese Annalen Bd. CXIV, S. 590.

ab und bc werde mit λ bezeichnet, dann ist $\lambda = \lg \omega$. So-
dann wurden für verschiedene λ die Werthe des Fehlers für
 φ von 5° bis 60° berechnet, wie es die folgende Tabelle
zeigt.

$\lambda =$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
φ	$\omega =$	$5^{\circ} 42,6$	$11^{\circ} 18,6$	$16^{\circ} 42,0$	$21^{\circ} 48,1$	$26^{\circ} 33,8$
5°	$0^{\circ} 3,9$	$0^{\circ} 11,3$	$0^{\circ} 18,9$	$0^{\circ} 26,2$	$0^{\circ} 43,6$	
10	0 4,4	0 14,6	0 26,9	0 39,5	0 51,3	
20	0 4,1	0 14,8	0 29,6	0 46,5	1 3,6	
30	0 3,5	0 12,9	0 26,9	0 43,3	1 1,3	
40	0 2,7	0 10,7	0 22,8	0 37,3	0 53,5	
50	0 2,1	0 8,0	0 18,1	0 30,1	0 43,9	
60	0 1,6	0 6,3	0 12,6	0 23,3	0 33,1	

Aus dieser Tabelle sieht man ganz klar, daß $\theta - \varphi$ ein
Maximum hat und daß dies Maximum für $\lambda = 0,1$ etwa
bei 10° , und für $\lambda = 0,5$ zwischen 20° und 30° liegt. Auch
stimmt diese Lage des Maximums so ziemlich mit der vom
Dr. Zöllner beobachteten, die übrigens als nur von einem
Beobachter ermittelt, keine absolute Schärfe in Anspruch
nimmt. Was die Größe der dort gefundenen pseudosko-
pischen Ablenkung betrifft, so läßt sich wohl *a priori* ein-
sehen, daß der Versuch dieselbe für die Zöllner'sche
Beobachtungsreihe theoretisch herzuleiten, nicht zum Ziele
führen wird. Man wird nicht ohne Weiteres darüber ver-
fügen können, wie sich die Drehungen an den einzelnen
Punkten zusammensetzen, und dann wird auch die Natur
des Auges des Beobachters Einflüsse üben, die zu einer
numerischen Berechnung nicht genug berücksichtigt werden
können. Es genügt, das Vorhandenseyn eines Maximums
theoretisch gezeigt zu haben.

Sodann wurde angegeben, daß die Intensität der Täu-
schungen zunehme mit der Anzahl der Querstriche, wenig-
stens bei I, III und IV. Dies reducirt sich auf eine ein-
fache Summirung der Wirkung an den einzelnen Durch-
schnittspunkten. Die Intensität wird jedoch nach der Theo-
rie mit Vervielfältigung der Querstreifen nur so lange wach-

sen, bis die dadurch erzeugte Verkürzung der Schenkel der Winkel einen Gegeneinfluss übt, der jener Zunahme der Intensität das Gleichgewicht hält, wie sich sogleich ergeben wird.

Es wurde nämlich angegeben, daß die Intensität der Täuschungen abnehme und am Ende ganz aufhöre, wenn man sich von denselben entfernt. Man sieht sowohl aus den Formeln als aus der für $\theta - \varphi$ berechneten Tabelle, daß der Fehler mit der Abnahme von ω ebenfalls abnimmt, d. h. die Täuschung geringer wird, wenn die Schenkel der Winkel auf der Netzhaut abnehmen. Eine Entfernung von der Täuschung hat aber keine andere Wirkung als die Verkleinerung des Bildes auf der Netzhaut. Man muß mithin dieses Bild so klein machen können, dadurch daß man sich hinreichend von der Zeichnung entfernt, daß die noch übrig bleibenden Fehler bei der Winkelschätzung für unser Auge nicht mehr wahrnehmbar sind.

Es sind bisher die Täuschungen lediglich als eine Folge der falschen Winkelschätzung betrachtet, und sicher ist diese das Hauptmoment bei denselben, da die Täuschungen hauptsächlich Richtungsänderungen von Linien sind; es darf aber nicht außer Acht gelassen werden, daß eine pseudoskopische Zeichnung auch Linien und Flächen enthält, die ebenfalls falsch geschätzt werden und zu dem scheinbaren Bilde mitwirken. Man wird daher sagen müssen, eine Zeichnung zeigt dann keine Verzerrung, wenn das Sehenbild derselben, nachdem es nach dem Gesetze der Distanz, Winkel und Flächenschätzung, welches letztere freilich noch nicht aufgestellt ist, in eine Ebene verlegt ist, für die Schärfe unseres Augenmaßes keinen Unterschied von der wirklichen Zeichnung enthält. Statt dieses projectirten Bildes kann man direct das Sehenbild nehmen, es wird dadurch vielleicht nur die Gränze für die Schärfe unseres Augenmaßes eine andere, auf die es uns jedoch hier nicht ankommt. Das richtige Bild wird bei einer senkrecht zur Sehaxe befindlichen Zeichnung nun immer durch das Tangentenbild repräsentirt, wenn also Sehenbild und Tangentenbild bis auf

eine gewisse Gränze einander ähnlich geworden sind, so hört die Täuschung auf. Dieser Punkt muß für eine bestimmte Zeichnung ein ganz bestimmter seyn, und die »Verschwindungsentfernungen« müssen daher constante meßbare Größen seyn.

Von der Täuschung IV wurden 15 Zeichnungen angefertigt, die mit den Buchstaben *A* bis *P* bezeichnet sind. Fig. 4 Taf. III stellt die Zeichnung *C* dar, und man wird daher aus der folgenden Tabelle die Maasse jeder andern entnehmen können.

Absolute Größe		Anzahl der Querlinien					
		I	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
III	<i>A</i>	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	
II	<i>B</i>	<i>E</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	
I	<i>C</i>	<i>F</i>	<i>J</i>				
		32°	32°	32°	20°	45°	70°

Einfallswinkel der Querlinien.

Hat *C* die Größe I, so haben die Zeichnungen in der mit I bezeichneten Horizontallinie dieselbe Größe, diejenigen in der mit II bezeichneten Reihe sind in allen Theilen linear doppelt so groß als die der untern Reihe, die der obersten Reihe linear viermal so groß als die der untersten. Unter den Verticalreihen sind die Neigungen der Querlinien angegeben, und über denselben die Anzahl derselben, so daß die Anzahl derselben, in *C* gleich 1 gesetzt ist. Die Zeichnungen waren auf Pappe gezogen und wurden an der Wand befestigt. Auf dem Boden des Zimmers war ein Bandmaass ausgespannt, längs dem der Beobachter sich entfernte. Die Entfernung wurde an der Ferse in rheinländischen Fußsen abgelesen. Auf diese Weise wurde die folgende Tabelle der Verschwindungsentfernungen erhalten, bei der fünf verschiedene Beobachter betheiligt waren.

	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	N	O
Erster Beobachter	28	19	9	31	21	13,5	30	21,5	16	31	30	16	23
Zweiter Beobachter	27	18,3	8,3	29	22,8	14,3	—	22,8	15,8	25	—	13,8	24,5
Dritter Beobachter	27	18	9,4	31	18,5	14	29	17,5	14,8	26,5	29,5	15	19,2
Mittel	26,5	16	10	26,5	19,5	13,5	26,5	19,2	12	29	30,0	16,5	20,2
	26,8	15,5	9,8	28,8	19,0	13,8	27,8	18,4	13,4	27,8	29,8	15,8	19,7
	23	15,3	7,8	27,5	19	13,3	25	18,8	14	25	28	13,5	18,3
Vierter Beobachter	25,8	15,3	8	30,5	17,5	11,5	28	17,5	12,5	26,8	31,5	17,8	20,8
	22	13,5	8,3	25,5	18,5	12	28,8	20	16,5	21,5	30,8	13	21,5
Mittel	23	16	7,5	29	20,8	12	29,5	21	16	21,3	32,5	15	21,8
Fünfter Beobachter	23,5	15,0	7,9	28,1	18,9	12,2	27,8	19,3	14,8	23,6	30,2	14,8	20,5
	21	16,5	6,8	28,0	19	12	—	24,8	14,3	28	—	13,8	19,3
Mittel aus allen Beobach- tungen	24,8	16,1	8,4	28,7	19,6	12,9	28,1	20,3	14,7	26,0	30,0	14,9	21,0
Mittel aus den Beobach- tern	25,3	16,9	8,4	29,0	20,1	13,2	28,5	21,3	14,9	27,1	30,0	14,8	21,4

Die Zahlen in den Verticalreihen stimmen, besonders diejenigen wo die Verschwindungsentfernung nicht allzu groß ist, gut überein. Es zeigt sich dabei eine persönliche Differenz, die Zahlen nehmen im Allgemeinen von oben nach unten ab. Es wurde daher einmal das Mittel aus allen Zahlen genommen, und sodann das Mittel aus den Beobachtern, d. h. das Mittel aus den Zahlen des ersten zweiten und fünften Beobachters und den Mitteln der Zahlen des dritten und vierten. Diese letzten Mittel wurden dann auch nur mit einfachem Gewicht in Rechnung gezogen. Man sieht aber, dass sich die beiden Mittel wenig unterscheiden. *M* und *P* zeigten überall keine Convergenz der Parallelen.

Aus der Tabelle ist es nun leicht, einen Aufschluss darüber zu gewinnen, wie die Gröfse der Zeichnung, die Neigung und die Anzahl der Querlinien auf die Verschwindungsentfernungen wirkt.

Da das Verschwinden für eine Zeichnung nur von der Gröfse des Netzhautbildes abhängt, so muss nothwendig eine Zeichnung, die einer andern geometrisch ähnlich aber doppelt so groß als jene ist, in der doppelten Entfernung wie die erste keine Pseudoskopie mehr zeigen.

In den Verticalreihen der nachstehenden Zusammenstellung sind aus den Zeichnungen diejenigen angegeben mit ihren Entfernungen, die geometrisch ähnlich sind und sich nur durch ihre Gröfse unterscheiden. Es müssten sich die Zahlen in der ersten, zweiten und dritten Reihe verhalten wie 1:2:4, in der vierten und fünften wie 1:2. Die Zahlen wachsen aber, wie man sieht, viel langsamer. Diese Thatsache, die auf den ersten Anblick ein gewichtiger Einwand gegen die aufgestellte Theorie zu seyn scheint, erklärt sich vollständig durch die im Auge vor sich gehende Accommodation, und mithin Verrückung des Knotenpunktes beim Sehen in verschiedenen Entfernungen.

1.	2.	3.	4.	5.
<i>C</i> 8,4	<i>F</i> 13,2	<i>J</i> 14,9	<i>O</i> 21,4	<i>N</i> 14,8
<i>B</i> 16,9	<i>E</i> 20,1	<i>H</i> 21,3	<i>L</i> 30,0	<i>K</i> 27,1
<i>A</i> 25,3	<i>D</i> 29,0	<i>G</i> 28,5		

Ist in Fig. 19 Taf. III NN' die Netzhaut, und sind $C' C'$, $B' B'$, $A' A'$, drei der obigen, einander ähnliche Täuschungen, und ist, wenn die Entfernung des Punktes C vom Auge gleich d ist, diejenige von B gleich $2d$ ist, die von A gleich $4d$, so würde, wenn wie bisher angenommen für alle Entfernungen der Kreuzungspunkt der Strahlen derselbe wäre, das Netzhautbild der drei Zeichnungen gleich seyn. Nehmen wir nun auch statt der zwei Knotenpunkte des Auges einen einzigen Kreuzungspunkt an, so wird dieser doch nicht für alle Entfernungen derselbe seyn, sondern mit dem Näherrücken des betrachteten Gegenstandes sich von der Netzhaut entfernen. Die zu C , B und A gehörigen Knotenpunkte werden also etwa seyn K , K' , K'' . Dann sind die Netzhautbilder $c' c'$, $b' b'$, $a' a'$. Es sey nun $C' C''$ in derjenigen Entfernung vom Auge, daß die Pseudoskopie nicht mehr wahrnehmbar ist, so ist $c' c'$ gerade derjenige Raum auf der Netzhaut, auf welchem das Sehnbild sich nicht mehr merklich von dem Tangentenbild unterscheidet. Dann ist aber $b' b'$ sowohl wie $a' a'$ bereits unter dieser Gränze, und man wird $B' B'$ und $A' A'$ so weit nähern können, daß sie durch ihre zugehörigen Knotenpunkte gerade den Raum $c' c'$ auf der Netzhaut einnehmen. Wäre die Accommodation eine vollkommene, und kämen nicht dadurch, daß sie dieß nicht ist, die Zerstreuungskreise und ihre Größe mit in Betracht, so würde man durch unsere Beobachtungen ein leichtes Mittel gewinnen, die lineare Verschiebung des Knotenpunktes für verschiedene Entfernungen zu bestimmen.

Stellt man jetzt diejenigen Zeichnungen zusammen, die gleiche Größe haben und sich nur durch die Anzahl der Querlinien unterscheiden, so hat man:

	1.	2.	3.	
211,2	G 28,3	H 21,3	J 14,9	1,5 3
170,7	D 29,0	E 20,1	F 13,2	0,01 3
225,1	A 25,3	B 16,9	C 8,4	2,25 1

Die Zeichnungen in der ersten Horizontallinie haben halb so viele Querlinien als diejenigen der zweiten, diese halb so viele als diejenigen der dritten. Obgleich nun die Zeichnungen mit den meisten Querlinien bei naher Betrachtung am intensivsten sind, so verschwinden dieselben doch am ersten. Das Sehnensbild der Zeichnung mit den meisten Querstrichen schmiegt sich nämlich am nächsten an die Netzhaut an, es wird sich weniger von dem Netzhautbilde unterscheiden, als dieselbe Zeichnung bei gleicher Grösse, wenn die Hälfte der Querstriche fehlt. Die Zeichnung mit den meisten Linien erreicht also am ersten jene Gränze, wo der Unterschied zwischen Sehnensbild und Tangentenbild unmerklich wird, muß also am Ersten verschwinden.

Die Zeichnungen, die sich nur durch den Einfallswinkel der Querlinien unterscheiden, sind endlich folgende:

	1.	2.
20°	K 27,1	N 14,8
32°	D 29,0	E 20,1
45°	L 30,0	O 21,4

Man sieht, daß wieder die intensivsten Täuschungen, diejenigen mit den kleinsten Neigungswinkeln, am Ersten verschwinden. Der Grund ist derselbe wie der soeben angegebene, die Zeichnungen mit den kleinsten Winkeln schmiegen sich am engsten an die Netzhaut an, wovon man sich sogleich überzeugt, wenn man eine Zeichnung mit großem und kleinem Neigungswinkel gegen einander hält. Die Gesamtsumme der gezogenen Linien ist im letzten Fall viel größer als im ersten.

Es wurden im Anfang noch zwei Drehungen der Zeichnungen und deren Wirkung angegeben. Dreht man die Täuschung IV um eine horizontale Axe, so bleibt die Intensität dieselbe und scheint zuerst sogar etwas zuzunehmen. Durch eine solche Drehung wird nämlich die Längendimension des Bildes gar nicht geändert, nur die Querstriche verkürzen sich etwas, erscheinen dafür aber auch schräger zu liegen, so daß die Gesamtgröße des Bildes, so lange man überhaupt die Zeichnung noch deutlich sieht, sich wenig ändert, also keine Abnahme der Intensität dadurch statt finden kann, während jene scheinbare schrägere Lage der Querlinien dieselbe erhöht.

Dreht man dagegen um eine verticale Axe, so bleibt nur die verticale Dimension ungeändert, die Länge der Parallelen aber nimmt mit der Drehung ab. Dadurch wird das Bild auf der Netzhaut, gerade in der Richtung auf die es ankommt, so verkürzt, daß beim Entfernen von der Zeichnung ein Punkt kommen muß, wo die Täuschung unsichtbar wird. Dieser Punkt wird freilich etwas weiter hinausgeschoben dadurch, daß die Querlinien durch eine solche Drehung sich steiler zu stellen scheinen, man muß aber endlich doch auf einen Punkt kommen, wo Sehnen- und Tangentenbild sich nicht mehr merklich unterscheiden. Man könnte die Drehungswinkel, bis dieser Punkt erreicht ist, messen, doch hat das practisch seine Schwierigkeit. Sehr bequem dagegen ist es, die beiden Methoden die die Täuschung verschwinden lassen, Entfernung und Drehung zu combiniren. Die obigen Zeichnungen wurden unter 45° zu dem Bandmaafs, auf dem der Beobachter sich entfernte, aufgestellt, und nun die Verschwindungsentfernungen bestimmt. Es wurde erhalten:

A	B	C	D	E	F	H	J	K	N
17,5	10,2	6,5	18,5	13,5	9	13	8	20	13
18	11	6	18	13,2	7,5	—	8	20	13

Die beiden Reihen der Zahlen stimmen sehr gut; sie sind von dem dritten Beobachter der obigen Tabelle erhalten. Sämmtliche Entfernungen sind bedeutend kleiner als dort, was beweist, daß ein Stück der Entfernung durch die Drehung um 45° ersetzt ist.

Endlich wurde noch angegeben, daß das Maximum der Täuschungen nicht ganz in der Nähe derselben, sondern erst in einiger Entfernung stattfindet, Entfernungen die ebenfalls sehr gut meßbar sind, und öfter für die Zeichnungen bestimmt wurden. Wenngleich der Weg auf dem unsere Theorie auch von dieser Erscheinung eine Erklärung finden muß, nicht schwer anzugeben ist, so haben doch die Rechnungen noch kein befriedigendes Resultat ergeben, und diese Erscheinung muß daher hier unerklärt bleiben.

Die sämmtlichen Untersuchungen über die Verschwindungsentfernungen gelten übrigens nicht bloß für IV, sondern für alle Täuschungen mit Ausnahme von VIII. Bei VIII findet gerade entgegengesetzt eine Zunahme der Täuschung mit der Entfernung statt, die im höchsten Grade überraschend ist. Eine eingehendere Untersuchung dieser Täuschung habe ich bis jetzt noch nicht unternehmen können.

Daß die Täuschungen weniger intensiv werden, wenn sie statt aus Geraden aus Kreisbögen bestehen, ergiebt sich nach dem Vorigen unmittelbar. Für die Kreisbögen kann man keine Sehnen im Auge ziehen, denn sie sind keine größten Kreise, und nur für solche treten bei Distanzelementen an die Stelle der Bögen die Sehnen. So weit aber ein Stück des Kreisbogens wenig von einer Geraden abweicht, wird besonders an den Durchschnittspunkten die Sehnentheorie angewendet werden müssen, und diese Stücke werden um so kleiner, mithin die Täuschung um so geringer, je kleiner der Radius der Kreisbögen ist.

Die mitgetheilten stereoskopischen Versuche wurden mit einem gewöhnlichen Stereoskop und in größerem Maßstabe mit zwei Spiegeln ausgeführt. Das Resultat, daß bei einzelnen gar nicht, bei andern ganz schwach eine Täuschung sichtbar war, beweist ganz evident, daß die Täu-

sie er-uerch der ern en-ge ere fin- die und rin-on-III ung tra-äu-en, enn ich un ine ele-ber ab- die eke rin- mit sa-bei äu-äu-

schtungen nicht bloß auf einem psychischen Vorgange beruhen könnten. Es wäre kein Grund vorhanden, warum unser Bewußtseyn nicht ebenso gut sollte beirrt werden können, wenn ihm die gesammte Vorstellung durch ein Auge, als wenn sie ihm stückweise durch die einzelnen Augen zugeführt wird. Hängt die Täuschung dagegen wesentlich vom Netzhautbilde ab, so wird auch ein Unterschied eintreten müssen, je nach dem das ganze Bild auf einer Netzhaut, oder die beiden Theile desselben sich auf den verschiedenen Netzhäuten befinden.

Zum Schluß der Betrachtung der optischen Täuschungen, möchte ich noch folgende Erscheinung erörtern, die bereits vom Hrn. Dr. Zöllner angegeben und von ihm als »nönienartige Verschiebung der Querstreifen« bezeichnet ist. Betrachtet man die von Zöllner zu seiner Abhandlung gegebene Figur der Täuschung, so findet man, daß die kleinen Querstreifen an den beiden Seiten verschoben sind gegeneinander. Dieselbe Erscheinung zeigt die Fig. 20 Taf. III, und eine ähnliche die Fig. 21. In derselben erscheinen die beiden Schneidenden im Schneldungspunkt von den stumpfen Winkeln zu eingeschnürt, man glaubt nicht zwei Schneidende zu sehen, sondern zwei spitze Winkel von breiteren Streifen gebildet, die mit ihren äußersten Spitzen an oder auf einander gelegt sind. Beide Erscheinungen sieht man am besten, wenn man auf die Zeichnungen blickt ohne das Auge für dieselben zu accommodiren, also ohne sie zu fixiren. Die Erklärung beider Erscheinungen ist dieselbe wie die der Täuschung II. Die schwarzen Streifen sind nämlich nicht als Linien, sondern gewissermaßen als Flächen anzusehen und die falsche Winkelschätzung kommt daher jeder Begränzungslinie dieser Flächen zu. Sind Fig. 22 Taf. III *ABCD* und *EFGH* zwei solche schneidende schwarze Streifen, die der Deutlichkeit der Figur wegen, nicht schwarz ausgefüllt sind, so werden an den Punkten *LJK* und *M* die Winkelveränderungen oder die Drehungen der Linien stattfinden, und die beiden Streifen werden so erscheinen wie sie punktirt sind.

Dadurch entsteht nun erstens die Verschiebung der Halften der Schneidenden gegen einander, wie in II, sodann aber liegen die Schnittpunkte von aM und gL und fM und dL nicht mehr in I und K , sondern in i und k . i und k können sich nun unter Umständen sehr weit von J und K entfernen und einander sehr nahe rücken, dann entsteht nicht die Vorstellung zweier Schneidenden, sondern der Winkel $aciKeg$ und $FhkJbd$, die mit den Spitzen i und k an einander gelegt sind.

Schluss.

Die Erfahrung, dass man bei einem Kreise den nebengezeichneten Durchmesser stets grösser sieht als denjenigen des Kreises, gehört nicht ganz rein ins Gebiet der Distanzschätzung, sondern scheint bereits auf das dritte, das der Flächenschätzung, hinzuführen. Es soll darauf hier deshalb nicht eingegangen werden, zumal ich in nicht zu langer Zeit im Stande seyn werde, hierüber numerische Beobachtungen mitzutheilen, die zu einer genügenden Basis für die Theorie dienen können. Ebenso übergehe ich auch die Abplattung des Halbkreises. Sodann ergab sich im Laufe der Untersuchung noch, dass anscheinend eine bedeutende Verschiedenheit der Schätzung horizontaler und verticaler Linien stattfindet, wie ich denn z. B. erfuhr, dass einzelne Leute beim Zeichnen eines Quadrates einen ganz bestimmten Fehler im verticalen Sinne begehen. Ferner erscheint den meisten Augen ein spitzer Winkel in horizontaler Lage grösser als in verticaler. Eine Erklärung dieser Erscheinungen mit Hülfe unserer Theorie und der Annahme verschiedener Krümmungen des Auges, scheint nicht allzu fern zu liegen.

Endlich habe ich mich bemüht zu untersuchen, wie weit sich wohl im practischen Leben die Folgen des Gesetzes der Distanzschätzung erstrecken und habe denn eine bedeutende Tragweite desselben kennen gelernt. Ich sehe davon ab, dass die Erscheinungen, dass man über Wasser, auf der Haide stets zu kurz schätzt, durch unsere Theorie erst eine stichhaltige Erklärung finden, dass die grossar-

tigste
tung
die T
gefe
gethe
war.
Punk
von
geleg
die
Fehl
ständ
-id-
Das
sche
erat
sich
ode
der
dass
der
den
Ich
mie
ben
mir
ein
zu
mit
Ge
nu
de
be
da
tio

tigste optische Täuschung die existirt, die scheinbare Abplattung des Himmelsgewölbes, eine der schönsten Belege für die Theorie giebt, ich habe fast überall Belege für dieselbe gefunden, und gesehen, daß das Meiste von dem hier mitgetheilten practisch, freilich überall zerstreut, längst bekannt war. Von Zeichnern erfuhr ich, daß sie den Einfluß von Punkten in einer zu theilenden Linie sehr wohl kannten, von Lithographen, daß einzelne Buchstaben viel schräger gelegt werden mußten um gleich schräge auszusehen als die andern, und bei einem einäugigen Mechaniker war der Fehler, den derselbe beim Halbiren einer Linie beging, vollständig constant, und ihm selbst sehr wohl bekannt.

So ließe sich noch Manches hierher gehörige anführen. Das Feld welches durch diese Untersuchungen eröffnet ist scheint ziemlich umfangreich zu seyn, und wenn es gleich erst in ganz vereinzeltten Punkten aufgebaut ist, so wird sich in Zukunft doch Manches von demselben ernten lassen.

Wie die »Sehnentheorie« physiologisch zu rechtfertigen oder nur zulässig sey, gehört hier nicht her und ist Sache der Physiologen. Ebenso hat es mich unbeirrt gelassen, daß sie der Ansicht widerspricht, wonach die Schätzung auf der Anzahl der wirklich afficirten Netzhautpartikelchen, den letzten empfindenden Organen des Sehnerven, beruht. Ich bin absichtlich solchen Fragen fern geblieben und habe mich nur bestrebt für die Thatsachen die Erklärung zu geben, die ihnen am Einfachsten entspricht.

Nur einen Einwurf möchte ich gleich zurückweisen, der mir öfter gemacht ist. Man nimmt an, die Schätzung irgend einer größeren Distanz könne bei ruhendem Auge gar nicht zu Stande kommen, sondern erfolge dadurch, daß das Auge mit seinem Fixationspunkt den Gesichtswinkel durchlaufe. Gesetzt auch dies wäre wirklich richtig, so würde es doch nur die hier gegebene Darstellungsweise, nicht das Wesen der Sache selbst treffen. Statt der Sehne, nach welcher bei ruhendem Auge eine Distanz geschätzt wird, hätte man dann einfach die Sehne des Bogens zu nehmen den der Fixationspunkt durchläuft. Damit blieben alle Betrachtungen

und Deductionen dieselben, sie würden sich nur lange nicht so anschaulich darstellen, als bei der Annahme des ruhenden Auges. —

die Theorie giebt, ich habe fast überall Belege gefunden, und gesehen, dass das Meiste von dem hier mitgetheilten praktisch bestätigt ist. —

IX. Zur Absorption des Lichtes; von A. Wüllner.

Fehler, den derselbe beim Halbiren einer Linie beging, voll- ständig constant, und ihm selbst sehr wohl bekannt.

In meiner Gratulationsschrift zum 50jährigen Doctorjubiläum des Hrn. Gerling zu Marburg¹⁾ habe ich einige Versuche mitgetheilt über die Spectra glühender Dämpfe von Iod, Brom und Untersalpetersäure. Ich war zu diesen Versuchen veranlaßt durch die Notiz des Hrn. Thomson in den *Annales de chim. et de phys.* III Ser. T. LXII p. 491, in welcher derselbe eine frühere Idee des Hrn. Stokes mittheilt, welche eine mechanische Erklärung der schönen Beobachtungen des Hrn. Kirchhoff über die Absorption des Lichtes in Flammen und damit der Absorption des Lichtes überhaupt einschließt. Der Ideengang des Hrn. Stokes ist bekanntlich folgender.

Die Aussendung des Lichtes hat jedenfalls in einer periodischen Bewegung der Körpermoleculle ihren Grund, welche sich dem sie umgebenden Aether mittheilt; die Aussendung einer bestimmten Lichtqualität beweist daher, daß die Moleculle der Flamme in einer bestimmt periodischen Bewegung sich befinden. Glühender Natrondampf, welcher gelbes der dunklen Linie D entsprechendes Licht aussendet, wird daher eine ebensolche periodisch schwingende Bewegung haben, seine Theilchen werden eine der des Aethers an gelbem Lichte entsprechende Oscillationsdauer besitzen.

1) Ueber die Absorption des Lichtes in isotropen Mitteln. (Im Auftrage der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg) 1862.

Eben deshalb muß nun aber auch der eine Lichtquelle umgebende Natrondampf das Bestreben haben, Licht derselben Art in sich zurückzuhalten, indem die Schwingungen dieser Lichtart geschwächt werden und an Geschwindigkeit verlieren müssen, weil die Aethermoleculc bei jeder Vibration mit den nebenliegenden in gleicher Periode schwingenden Natriummoleculen zusammenstoßen.

Es lag sofort nahe, mit Rücksicht auf die in einer früheren Arbeit ¹⁾ von Hrn. Stokes ausgeführte Theorie der Absorption, diese Idee auf sämtliche Absorptionsercheinungen auszudehnen, die Absorption des Lichtes also ganz allgemein darin begründet zu sehen, daß die schwingenden Aethermoleculc ihre Geschwindigkeit den Moleculen der absorbirenden Körper mittheilen, welche vielleicht erst durch das eindringende Licht veranlaßt in Perioden schwingen, welche ihrer Molecularstructur angemessen sind. Daraus ergab sich dann weiter, daß wenn irgend ein Körper oder ein Gas bei gewöhnlicher Temperatur für bestimmte Lichtarten ein besonderes Absorptionsvermögen zeigt, daß dann der in Rede stehende Körper vermöge seiner Molecularstructur zu den betreffenden Oscillationen besonders geneigt ist. Wenn deshalb der in Rede stehende Körper in höheren Temperaturen seine Natur nicht ändert, dann muß er, bis zu jener Temperatur erwärmt wo die Körper überhaupt Licht auszusenden vermögen, vorzugsweise jenes Licht aussenden, welches er in niederen Temperaturen absorbiert.

Um diesen Satz zu prüfen und damit eventuell einen Beweis für die Richtigkeit der neuen Absorptionstheorie zu finden, versuchte ich im vorigen Jahr einen Vergleich der Absorptionsspectra des Iod, Brom und der Untersalpetersäure mit den Spectris der Flammen anzustellen, in welchen diese Dämpfe glühen. Um Flammen zu erhalten, welche nur das von diesen Dämpfen herrührende Licht aussenden, leitete ich die betreffenden Dämpfe in eine

1) In seiner Untersuchung über Fluorescenx. Pogg. Ann. Ergänzungs-

Flamme von Wasserstoffgas. Um z. B. Ioddampf in die Flamme zu bringen, wurde das Wasserstoffgas aus einem geräumigen Gasometer durch eine weite Glasröhre geführt, welche Iodgas enthielt. Die Glasröhre endigte in eine nach oben gebogene ziemlich weite Spitze, welche sich gerade unter der Spaltöffnung des Spectralapparates befand. Das Ende der Glasröhre an der Spitze war mit einem losen Pfropfen von Asbest versehen, welcher verhinderte, daß feste Partikelchen mit in die Flamme gerissen wurden. Ueberdies war dieses vordere Ende der Röhre in ein Sandbad gelegt, und so auf einer Temperatur erhalten, bei welcher der Ioddampf sich nicht verdichtet. Das Iod wurde in das hintere Ende der Röhre nahe bei der Eintrittsstelle des Wasserstoffes gebracht und mit einer Weingeistflamme erhitzt. Das Wasserstoffgas mischte sich auf diese Weise vollständig mit dem Ioddampf, der in der Flamme zum Glühen kam, wenn der Gasstrom an der Spitze entzündet wurde.

In ähnlicher oder etwas anderer Weise verfuhr ich um Bromdämpfe oder Dämpfe von Untersalpetersäure in die Flamme zu bringen.

Es gelang mir nun damals zu zeigen, daß wenigstens in so weit die Folgerungen der Absorptionstheorie sich bestätigten, daß diejenigen Theile der Flammenspectra die hellsten waren, in welchen bei Durchgang des Tageslichtes durch die Dämpfe die meisten dunklen Streifen waren. So z. B. finden sich im Absorptionsspectrum des Iods dunkle Streifen vorwiegend im Roth, Gelb und Grün. Das Blau und Violett erscheint zwar geschwächt, besonders wenn die Ioddämpfe sehr dicht waren, Streifen indess konnte ich in diesen Theilen des Spectrum nicht erkennen. Dem entsprechend zeigte sich im Spectrum der Iodflamme auch nur Roth, Gelb und Grün, vom Blau und Violett kaum eine Spur. Eine ähnliche Uebereinstimmung fand sich zwischen den Spectris der Bromdämpfe und denjenigen der Untersalpetersäure und den Absorptionsspectris dieser Dämpfe.

Beim Iodgase gelang es sogar helle und dunkle Streifen

in dem Flammenspectrum zu erkennen, aber nicht den Nachweis zu liefern, daß die hellen Streifen der Flamme den dunklen des Absorptionsspectrum entsprechen und umgekehrt, da sich in beiden Spectris mit meinem Apparate die Lage der Streifen nicht scharf bestimmen ließe.

In den andern Flammen konnten keine Streifen beobachtet werden, da sie zu lichtschwach waren um die nothwendige Verengerung des Spaltes zu ertragen.

Die Beobachtung des Iodspectrum erhielt für mich ein neues erhöhtes Interesse, als ich vor einigen Wochen in Bonn Gelegenheit hatte die schönen Beobachtungen des Hrn. Plücker über die Gasspectra zu sehen, welche mir zu zeigen Hr. Plücker die Freundlichkeit hatte. Als ich das von Hrn. Plücker als erstes bezeichnete Spectrum des Stickstoffs sah, erkannte ich sofort, daß das von mir gesehene Iodspectrum nicht das schon länger von Hrn. Plücker beobachtete zweite Iodspectrum war, sondern ein erstes, welches Hr. Plücker seit seiner Entdeckung der doppelten Spectra ebenfalls vorher gesagt hatte, und in dessen Beobachtung er denselben Beweis für die neue Absorptionstheorie erwartete¹⁾.

- 1) Betreffs der Beobachtung des Hrn. Plücker über die ersten und zweiten Spectren glühender Gase erlaube ich mir hier mit Hrn. Plücker's Erlaubniß den Inhalt eines Briefes mitzutheilen, den mir Hr. Plücker als Antwort auf die briefliche Mittheilung der folgenden Beobachtungen zu senden die Güte hatte. Hr. Plücker schreibt mir:

»In der bekannten geschichtlichen Notiz des Hrn. Miller in London über Spectralanalyse wird gegen die neue Absorptionstheorie des Lichtes der Einwand erhoben, daß das von mir bereits 1850 bestimmte Iod-Spectrum durchaus in keiner Beziehung zu demjenigen steht, welches man erhält, wenn Sonnenlicht (oder besser Licht, das für sich ein continuirliches Spectrum giebt) durch Ioddampf geleitet wird. Das Spectrum des Iod besteht aus blendenden Linien auf dunklem Hintergrunde, das Absorptionsspectrum aus etwa 50 Feldern, die eigenthümlich durch feine dunkle Linien schattirt sind. Spectra von der erstgenannten Art habe ich später als »zweite Spectra« bezeichnet, Spectra wie das fragliche Absorptionsspectrum »erste Spectra,« zu denen auch das 1858 von mir beschriebene Stickstoffspectrum gehört.«

»Aus den Untersuchungen, welche im August vorigen Jahres in dem hiesigen physikalischen Laboratorium von Prof. Hittorf und mir ge-

Vor kurzem erhielt ich nun von den HH. G. und S. Merz in München ein Prisma aus neuem Flintglase von einem ganz ausgezeichneten Dispersionsvermögen. Diefs veranlaßte mich die voriges Jahre liegen gelassenen Versuche wieder aufzunehmen, da ich hoffen durfte mit demselben wenigstens die deutlichsten der früher gesehenen dunklen Streifen im Iodspecrum ihrer Lage nach bestimmen zu können.

Das Prisma wurde zu dem Ende in einen Steinheil'schen Spectralapparat eingesetzt, welcher in der gewöhnlichen Weise mit einer Scala versehen ist, um an den Theilstreichen derselben helle oder dunkle Streifeu in dem durch den Apparat gesehenen Spectrum fixiren zu können.

Zunächst wurde nun die Lage der Absorptionsstreifen im Spectrum des durch Ioddampf hindurchgetretenen Tageslichtes bestimmt. Die Streifen zeigten sich überhaupt bis ungefähr zur Fraunhofer'schen Linie *F*; der brechbarere Theil des Spectrums war allerdings geschwächt, Streifen vermochte ich in demselben aber nicht zu erkennen.

So lange die Ioddämpfe nicht zu dicht waren, erschienen in meinem Prisma die Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* bis fast *F* als beinahe gleichweit abstehende schwarze Streifen, so daß der helle Zwischenraum mit den schwarzen Streifen fast gleiche Breite hatte. Wurden die Ioddämpfe dichter und dichter, so än-

meinschaftlich angestellt worden sind, ergab sich, daß gewisse Körper, welche als nicht einfache anzusehen einstweilen noch verwegen seyn würde, (Stickstoff, Schwefel usw.) je nach der Temperatur zwei absolut verschiedene Spectra geben; ein erstes Spectrum, das der niederen, und ein zweites, das der höhern Temperatur entspricht. Der Uebergang von dem einen Spectrum zum andern ist ein discontinuirlicher. In Folge dieser neuen unvorhergesehenen Thatsache erschien mir insbesondere auch der Müller'sche Einwurf unter einem neuen Gesichtspunkte. Auf Grund der fraglichen Absorptionstheorie sagte ich neben dem zweiten Iodspecrum ein einer geringeren Erwärmung entsprechendes, als negatives Bild des Absorptionsspectrum vorher, und umgekehrt erwartete ich in der Verwirklichung dieser Vorhersagung eine schöne Bestätigung der Absorptionstheorie.

derte sich der Charakter des Absorptionsspectrums im Rothem und Gelben bis zum Grünen nicht; die einzelnen dunklen Streifen wurden nur dunkler und ein wenig breiter. Das Grüne dagegen schien sich bei dichter werdendem Iod-dampfe mit einem dunklen Schleier zu bedecken, der immer dichter ward und schliesslich das Grün vollständig auslöschte. So lange die Streifen erkennbar waren, schienen sie indess sich nicht mehr verbreitert zu haben als auch die anderen.

Betreffs der Absorption im grünen Theile des Spectrum ist indess zu erwähnen, dass von Anfang an schon die lichten Zwischenräume zwischen den Absorptionsstreifen dunkler erschienen, so dass es schwierig war, die einzelnen dunklen Linien scharf zu fixiren.

Folgende kleine Tabelle enthält die an der Scala des Apparates bestimmte Lage einer Anzahl von Streifen, nämlich derjenigen, welche von nahe C bis ungefähr $D\frac{1}{2}E$ sichtbar waren.

Zur Orientirung diene, dass die Scala in 250 Theile getheilt ist, von denen das Spectrum etwa 200 bedeckte. Das Spectrum scheint auf der Scala zu liegen, deren Theilstriche schwach beleuchtet sind; man kann die dunklen Streifen über, zwischen und unter den Theilstrichen sehen, so dass man ihre Lage mit grosser Sicherheit bestimmen kann.

Auf der Scala lagen die Fraunhofer'schen Linien.

C zwischen den Theilstrichen 67 und 68

D „ „ „ 86 „ 87.

Die beobachteten dunklen Linien des Absorptionsspectrums fanden sich nun auf und zwischen den Theilstrichen

72	90—91	
73—74	92—93	
75—76	94—95	
77—78	96	
79—80	98	
81	100	Gränze des grünen; die fol-
83	101—102	genden dunklen Linien
85	103—104	sind bei einiger Dichte
86—87 Fraunh. D.	105—106	des Ioddampfes nicht mehr
88—89	107—108	sichtbar.
	109—110	

Um nun das Spectrum der Iodflamme mit dem Absorptionsspectrum zu vergleichen, verfuhr ich, im wesentlichen wie früher; die mit glühendem Ioddampfe erfüllte Wasserstoffflamme wurde vor die Spaltöffnung des Spectralapparates gebracht. Um den Apparat vor der Einwirkung der Ioddämpfe zu schützen und zugleich damit die Flamme ruhiger brenne, wurde dieselbe von einem cylindrischen Lampenglase umgeben.

Die Wasserstoffflamme, in welcher nur wenig Ioddampf vorhanden ist, leuchtet nur schwach und zwar mit grünlichem Lichte; sie wird viel leuchtender, und zwar in röthlich gelbem Lichte, umgeben von einem schwach leuchtenden grünlichen Saume, wenn das Wasserstoffgas stark mit Ioddampf gesättigt ist, so daß ein starker Strom der rothen Ioddämpfe aus der Flamme entweicht.

Sorgt man nun dafür, daß der hellste Theil der Flamme vor der Spalte des Spectralapparates sich befindet, so genügt ein Blick in das Fernrohr desselben, um die überraschende Aehnlichkeit in dem Charakter des Flammenspectrums und desjenigen des durch Ioddampf hindurchgegangenen Tageslichtes zu erkennen.

Etwa von der der Fraunhofer'schen Linie *C* entsprechenden Stelle an erscheint das Flammenspectrum ebenso wie das Absorptionsspectrum aus abwechselnden hellen und dunklen Streifen stabgitterartig zusammengesetzt, am deutlichsten bis zum beginnenden Grün. Das Grün erschien

viel
ren
letzte
schw
tete;
les h
dann
und
schei
schw
zu e
perat
zu v
-1 A
besti
grün
Spec
Anza
etwa
Folg
Flam
den
I
zweis

1) v

er

sp

de

G

di

m

br

m

di

br

N

tr

di

viel continuirlicher, die dunklen Streifen in demselben waren kaum zu erkennen. Viel deutlicher zeigten sich die letztern, wenn die Flamme bei geringerem Iodgehalte lichtschwächer war und wie erwähnt mit grünlichem Lichte leuchtete; die Uebereinstimmung im Charakter auch dieses Theiles beider Spectra trat dann deutlich hervor. Indefs auch dann gelang es nicht hier die dunklen Streifen zu fixiren und ihre Lage an der Scala zu bestimmen, da die Erscheinung überhaupt nur sehr lichtschwach und da es sehr schwierig war die Flamme gerade in diesem Zustande länger zu erhalten, weil sich mit einer Weingeistflamme die Temperatur der Iodröhre nur schwer so regeln liefs, dafs nicht zu viel und nicht zu wenig Iod in der Flamme war¹⁾.

Auch die deutlichere Streifen im Rothen und Gelben zu bestimmen, hatte einige Schwierigkeit, welche darin begründet war, dafs man immer nur kurze Zeit ein schönes Spectrum erhalten konnte; indes gelang es doch in einer Anzahl von Versuchen die Lage derselben von *C* an bis etwas über die *D* entsprechende Stelle hin zu bestimmen. Folgende kleine Tabelle enthält die *dunklen* Streifen des Flammenspectrums, deren Lage mit Sicherheit bestimmt werden konnte.

Die *dunklen* Streifen im Flammenspectrum lagen auf und zwischen den Theilstrichen der Scala.

- 1) Wie mir Hr. Plücker in dem eben erwähnten Briefe mittheilt, hat er in einer ebenso dargestellten Iodflamme auch das dem Absorptionsspectrum entsprechende Iodspectrum erkannt. Er schreibt mir:

»Von Anfang meiner Untersuchungen an, als ich zuerst durch Hülfe des Inductionsstromes das Spectrum eines eingeschlossenen verdünnten Gases erhielt, bezeichnete ich diese Erscheinung als eine solche, die lediglich der Erwärmung durch den Strom zuzuschreiben sey und stellte mir die Aufgabe, das Gas auch auf andern Wege zum Glühen zu bringen. Die ältern Versuche, namentlich über Iod waren unvollkommen; neue Versuche waren zur Zeit Ihres Besuches bereits eingeleitet; die Vorrichtungen, deren sich Hr. St. Claire Deville zum Hervorbringen der hohen Temperaturen bedient, bereits in meinen Händen. Nach Ihrer Abreise habe ich als vorläufigen Versuch das erste Spectrum des Iod dargestellt in der Weise wie Sie früher verfahren und die wir besprachen«.

70—71	84
72—73	86
74—75	88
76—77	91—92
78	93—94
82	95—96

Die Lücken zwischen den Zahlen 78 und 82 und zwischen 88 und 91 bedeuten nicht dafs dort keine dunklen Streifen sich finden: sie rührten daher, dafs die letzten Beobachtungen, welche mir die Streifen zwischen 80 und 90 ergaben, durch einen unglücklichen Zufall unterbrochen werden mußten.

Stellt man nun die dunklen Streifen in dem Absorptionsspectrum des durch Ioddämpfe hindurchgegangenen Tageslichtes und in dem Flammenspectrum neben einander, so zeigt sich in überraschender Weise, dafs die dunklen Streifen im Flammenspectrum dort liegen, wo das Absorptionsspectrum helle Streifen hat und umgekehrt: Denn die dunklen Streifen liegen auf und zwischen den Theilstrichen

im Absorptionsspectrum.	im Flammenspectrum.
72	70—71
73—74	72—73
75—76	74—75
77—78	76—77
79—80	78
81	82
83	84
85	86
86—87 Fraunh. D	88
88—89	91—92
90—91	93—94
92—93	95—96
94—95	
96	

Die Folgerungen der Absorptionstheorie zeigen sich somit an dem Spectrum des glühenden Iodgases auf das schönste bestätigt; das glühende Iod sendet in der That

das L
sorbin
die F
berei
lichts
erhalt

Seit
S. 88
Hage
entge
sich
Gegen
und
Men
gegen
dun
Luft
Raum
ab, u
ange
nung
The
eine
stim
7
dige
tigk
10.

das Licht aus, welches die violetten Dämpfe des Iod absorbiren.

Für den Bromdampf ist es mir nicht gelungen, die Uebereinstimmung nachzuweisen, da die Flamme desselben zu lichtschwach war, als daß ich ein reines Spectrum von ihr erhalten konnte.

X. *Bestätigung meiner Hageltheorie;* *von Dr. Mohr.*

Seit der Mittheilung meiner Hageltheorie in Band 117, S. 89 dieser Annalen hatte ich keine Gelegenheit einen Hagel zu beobachten. Man kann dieser Erscheinung nicht entgegen reisen, sondern man muß ruhig abwarten, bis sie sich einstellt, was immer noch so früh geschieht. Unsere Gegend ist im Ganzen sehr selten von Hagel heimgesucht, und von einem verheerenden Hagelschlag nicht mehr seit Menschengedenken, weshalb auch sogar keine Ländereien gegen Hagel versichert sind. Meine Theorie leitet die Bildung des Hagels von der Einschlüpfung der oberen kalten Luftschicht in das durch Verdichtung von Wasserdampf und Raumveränderung durch Abkühlung entstandene Vacuum, ab, und mit Hülfe derselben kann man die nothwendig vorgehenden Bedingungen, so wie den Verlauf der Erscheinung genau vorhersagen. Wenn diese Forderungen der Theorie mit der Beobachtung übereinstimmen, so liegt darin eine Unterstützung der Theorie, und wenn sie immer übereinstimmen eine Bestätigung.

Zu einer Bildung eines Vacuums gehört die nothwendige Bedingung, daß die Luft stark erhitzt und mit Feuchtigkeit beladen sey. Der beobachtete Hagelschlag fand am 10. August 1863 Nachmittags von 4½ bis 5 Uhr dahier statt.

Die Tage vor dieser Zeit waren ungemein heiss, und namentlich der 9. August unerträglich schwül. Das Thermometer zeigte im Schatten 28° R. und absolute Windstille herrschte. Da ich zufällig an diesem Tage in Ems war, so habe ich die Schwüle des Tages bis auf die Hefe genossen. Selbst bei der Rückfahrt gegen 9 Uhr Abends war die Luft noch unerträglich warm. Eine ganz gleichlaufende Beobachtung wurde bei dem Hagelschlag am 25 Juni dieses Jahres zu Avesnes im Departement du Nord gemacht. Im Observateur d'Avesnes vom 28. Juli d. Jahres heisst es: »Ce même fait est constaté a l'occasion de l'orage du 25. juin dernier. Les journées du 23. et 24. juin furent très calmes et très-chaudes à la fois, et pendant la nuit du 24. et 25. il n'y eut presque pas de refroidissement«.

Am 10. August war wieder am Vormittag eine drückende Hitze, und am Nachmittag bildete sich, südöstlich von meinem Standort, ein schwarzes Gewölk, indem gegen 4 Uhr die ersten Donner wahrgenommen wurden. Damit setzte sich denn auch die Wolke in Bewegung, jedoch viel langsamer, als bei gewöhnlichem Gewitter betrachtet wurde. Gegen halb fünf Uhr fielen die ersten Wassertropfen von ungewöhnlicher Grösse. Es ist eine bekannte Erfahrung, dass die ersten Tropfen vor einem Gewitter immer sehr breit auffallen, und dass der Wasserfleck einen Durchmesser von 15 bis 20^{mm} hat. Im vorliegenden Falle hatten die Wasserflecke einen Durchmesser von 40^{mm} und konnten mit einem Doppelthaler kaum gedeckt werden. Diese grossen Wassertropfen sind die ersten in der untern noch sehr heissen Atmosphäre wieder geschmolzenen Hagelkörner, welche deswegen ganz bleiben, weil sie bis kurz vor ihrem Auffallen einen festen Körper zum Kern haben. Darauf kamen Wassertropfen aus denen noch ein kleines Hagelkorn herausprang, und bald darauf kamen ganze und feste Hagelkörner mit kleineren aus flüssigen Tropfen vermischt. Von nun an fing ein furchtbares Geprassel an, und die Hagelkörner erreichten 20 bis 30^{mm} Durchmesser. Man sah die Körner fast in horizontaler Richtung fortfliegen,

und
bring
heuer
Loch
zu z
körne
die S
der L
ein K
mige
der L
Dies
der
Körp
solu
Hage
gehö
einen
den
wür
schw
3 b
thate
mit
ihm
wide
kann
ligk
Ges
kann
der
gel
in L
Vor
über
glü
ten

und dadurch den senkrechten Fensterscheiben Verderben bringend. Die Geschwindigkeit dieser Körner war ungeheuer; ich habe viele Stellen gesehen, wo sie ein rundes Loch durch eine Glasscheibe schlugen ohne dieselbe ganz zu zertrümmern. Die verheerende Wirkung der Hagelkörner hängt von ihrer Gröfse und ihrer Schnelligkeit ab; die Schnelligkeit aber von der Gröfse, dem Widerstande der Luft und der Beschleunigung der Schwere. Wenn ein Körper in freier Luft fällt, so wird er eine gleichförmige Geschwindigkeit annehmen, so bald der Widerstand der Luft ebenso grofs ist, als die Beschleunigung der Schwere. Dieser Fall tritt bei einer fallenden Feder, bei dem Samen der Ringelblume sehr bald ein, dagegen bei schwereren Körpern um so später, je gröfser ihr specifisches und absolutes Gewicht, und je kugelförmiger ihre Gestalt ist. Die Hagelkörner, von einem specifischen Gewicht gleich 0,926 gehören noch zu den specifisch leichten Körpern, und bei einer Masse von 7 bis 8 Cubikcentimeter auch noch zu den kleinern. Ein Hagelkorn von 7 bis 8 Grm. Gewicht würde beim freien Fall in der Luft nicht eine solche Geschwindigkeit annehmen können, um eine Glasscheibe von 3 bis 4^{mm} Dicke zu zerschlagen, was sie im Hagelschlag thaten. Diefs erklärt sich dadurch, dafs die ganze Luft mit hinunterstürzt, das Hagelkorn sich also in einer mit ihm gleich bewegten Luft befindet, in welcher der Luftwiderstand gleich Null wird. Unter diesen Bedingungen kann es durch die Beschleunigung der Schwere eine Schnelligkeit annehmen, die es in ruhiger Luft, wegen des mit der Geschwindigkeit zunehmenden Widerstandes nicht erreichen kann. Es ist demnach die zerstörende mechanische Kraft der Hagelkörner ein Beweis für die Ansicht, dafs im Hagel die oberen kalten Luftschichten mit hinabstürzen. Der in Rede stehende Hagelschlag dauerte von 4½ bis 5 Uhr. Von Neuwied aus sah man die schwarze arbeitende Wolke über unserer Gegend schweben und ahnte sogleich ein Unglück. Nach Neuwied kam kein Tropfen Regen. Während jener halben Stunde, als die Hagelwolke langsam über

unsere Gegend vorüber zog, hatten wir in dem Hagel ununterbrochen den furchtbarsten Sturm. Es war das die von oben mit dem Hagel herabstürzende kalte obere Luft welche eine so furchtbare Wasserverdichtung veranlafte, dafs in Coblenz das Wasser in den Strafsen wie ein Bach floss und in viele Keller eindrang. Die zur Erde stürzende Luft breitete sich nach allen Seiten aus, und indem sie in immer gröfsere Kreise drang, nahm ihre Bewegung nach aufsen immer mehr ab, so dafs der eigentliche Strom nur unter dem Trichter der Hagelwolke selbst stattfand. Vor dem Hagel war wenig Wind, und nach demselben wieder die vollkommenste Windstille mit dem schönsten Wetter. Es hat also kein Sturm den Hagel herbeigeführt, sondern er entstand zugleich mit dem herabstürzenden Hagel. Die Richtung in welcher die Hagelkörner die Gegenstände trafen, hing von der Stelle ab, die man in Bezug auf die Mittellinie der Wolke hatte. So kam die Wolke zu uns aus der Richtung Südost, aber aus der Lage der umgelegten Haferfelder habe ich mit der Bussole gemessen, dafs bei mir die Richtung des Sturmes noch 15 bis 20 Grad vom Meridian nach Südwesten hin lag, weil der Ort schon aus der Mittellinie zur Seite heraus lag. So wurden die meisten Fenster bei uns von der südlichen Seite zertrümmert, dagegen in Coblenz, was noch mehr seitwärts lag, sogar aus der westlichen Richtung. Alles dies spricht ganz deutlich für das Mithinabstürzen der Luft; die in der Mittellinie liegenden Orte bekommen den Hagelschlag in der Richtung der bewegten Wolke, die rechts oder links gelegenen Orte aus einer Richtung, welche auf die Mittellinie convergirt. Mafs man an verschiedenen Stellen mit der Bussole die Richtung des noch auf dem Halme stehenden geknickten Hafers (Korn und Weizen waren schon entfernt), so fand sich diese nirgendwo parallel, sondern ganz entsprechend der Ansicht von der mit hinabstürzenden Luft nach aufsen gelegt, und zwar nach der einen Seite nördlich, nach der andern südlich.

Während des Anfanges des Hagels mufsten wir die nach

Osten und Süden gelegenen Fenstern des Hauses geschlossen halten, indem dort der Regen und Hagel hineinstürzte und auch Scheiben zertrümmert wurden; dagegen konnten wir auf der westlichen und nördlichen Seite die Fenster öffnen um das Schauspiel genauer zu sehen. Etwa 5 Minuten vor 5 Uhr mußten wir die Fenster an der nördlichen und westlichen Seite schliessen, konnten aber die entgegengesetzten öffnen und so wurden zum Abschied noch einige Schelben auf der West- und Nordseite zertrümmert. Hinter der hagelnden Wolke stürzten Wind, Regen und Hagel nach rückwärts hinaus, und diese Beobachtung wurde ganz allgemein in Coblenz gemacht, indem man sich dort so ausdrückte, daß der Wind gegen Ende ganz in die entgegengesetzte Richtung umgesprungen sey. Diese Thatsache spricht am deutlichsten und schärfsten für meine Ansicht: der Sturm schien beim Abziehen des Gewitters aus jener Gegend zu kommen, in welche die Hagelwolke abzog; sie wurde also ganz sicher nicht von einem Sturme in jene Gegend getrieben, sondern sie schob sich nur langsam in das sich immer von neuem bildende Vacuum, wo die Luft noch warm und feucht war. Auffallend war, daß sie überhaupt so langsam sich vorwärts bewegte und fast $\frac{1}{2}$ Stunde lang über einem Orte zu schweben schien. Aber dies erklärt sich durch die ungewöhnliche Hitze der vorangegangenen Tage, welche an einem Orte eine genügende Raumverminderung gestattete, um die Erscheinung so lange zu nähren. Während des eigentlichen Unwetters wurde weder ein Blitz noch Donner mehr wahrgenommen.

Bei der Langsamkeit, womit sich die Hagelwolke bewegte, hätten die Hagelkörner senkrecht auf den Boden fallen müssen. Da aber die obere Luft mit hinunterstürzt und auf der Erde seitwärts ausweichen muß, von der nachrückenden Luft gedrängt, so ist klar, daß die in der Luft schwebenden Hagelkörner ebenfalls die seitliche Richtung annehmen müssen, und dies ist der eigentliche Grund, warum der Hagel den senkrecht stehenden Fensterscheiben so vielen Schaden bringt.

Uebrigens verzichte ich gern auf jede fernere Bestätigung meiner Hageltheorie, da ich sie diesmal mit ungefähr 200 Thlr. in zerbrochenen Fensterscheiben, niedergeschlagenen Feldfrüchten, zerschmetterten Trauben und zerstörten Culturen bezahlt habe.

XI. Ueber Dr. E. Hering's Kritik meiner Theorie des Binocularsehens; von Dr. W. Wundt.

Im 119. Bd. dieser Ann. S. 115 bis 130 hat Dr. Ewald Hering in Leipzig meine Theorie des binocularen Sehens einer Erörterung unterworfen, die mich zu folgenden Gegenbemerkungen veranlaßt.

Hr. Hering meint, die Identitätslehre werde durch die Thatsache, daß wir beim Stereoskopiren mit nicht identischen Netzhautstellen einfach sehen, deshalb nicht alterirt, weil die Differenz der Netzhautbildlage eine gewisse sehr enge Gränze nicht überschreiten dürfe. Hierauf ist zu erwidern, daß eine bestimmte Gränze für die Möglichkeit der Vereinigung natürlich schon deshalb existiren muß, weil über jene Gränze hinaus eine entsprechende stereoskopische Vorstellung gar nicht mehr möglich ist. Die allbekannte Thatsache aber, daß man beim Stereoskopiren mit solchen nahebei identischen Stellen nicht unter allen Umständen einfach sehen muß, sondern nur unter günstigen Umständen einfach sehen kann, beweist selbstverständlich nur, daß unsere Vorstellung, durch den Willen oder andere Motive veranlaßt, eine gewisse Freiheit in der Projection der Netzhautbilder nach außen besitzt. Wenn aber diese Thatsache sonst noch etwas beweist, so zeugt sie jedenfalls nicht für, sondern gegen die Identitätslehre. Denn bekanntlich sind bei diesem Wechsel Einfachsehen und stereoskopisches Sehen wenig an einander gebunden: sobald wir die zwei ste-

reoskopischen Contouren zur Vereinigung bringen, bekommen wir auch die Anschauung der Tiefenausdehnung, und die letztere schwindet, sobald jene Vereinigung aufhört; es handelt sich also offenbar nicht um ein beliebiges Vernachlässigen nahe zusammenfallender Doppelbilder, sondern um eine gesetzmäßige Verschmelzung derselben zu einer einheitlichen Vorstellung.

Gegen meine subjectiven stereoskopischen Versuche wendet Hr. Hering ein, daß es ihm nicht gelungen sey, die von mir angegebenen Erfolge zu beobachten. Ich kann hierauf nur bemerken, daß verschiedene in optischen Versuchen sehr geübte Beobachter, welche die Experimente auf meine Veranlassung wiederholten, ausnahmslos ein mit dem meinigen übereinstimmendes Resultat erhalten haben. Worauf es beruht, daß Hr. Hering die Winkeldistanz der geneigten Strahlbilder nur sich verkleinern, nicht bei einer bestimmten Stellung der Projectenbilder verschwinden sah, vermag ich freilich nicht anzugeben.

Hr. Hering bemerkt bei dieser Gelegenheit, von den Formeln, die ich zur Berechnung der stereoskopischen Vorstellung aus der Lage der Bilder angegeben habe, sey diejenige falsch, die sich auf die perspectivische Projection geneigter Bilder bezieht. Nennt man m und n die zwei Winkel, um welche die beiden Contouren von der Horizontalen abweichen¹⁾, s die geradlinige Entfernung der Projectionsebene, $2g$ die Verbindungslinie der Augenmittelpunkte, so habe ich zur Berechnung des Winkels π , um welchen die Projectionsebene aus ihrer zur Visirebene senkrechten Anfangslage gedreht werden muß, damit die stereoskopischen Contouren zusammenfallen, die Formel anführt:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n - (\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)} \quad (1)$$

Diese Formel ist aus folgender hervorgegangen:

1) S. meine Beitr. zur Theorie der Sinnesw., S. 278. In dem Auszug in diesen Annalen steht durch einen Schreib- oder Druckfehler „von der Verticalen“ statt „von der Horizontalen.“

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(l(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n))}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n - l(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)} \quad (2)$$

in welcher l die senkrechte Höhe der zwei zu einander geneigten Linien auf der ursprünglichen Projectionsebene bedeutet. Es ist aber in dieser Formel schon vorausgesetzt, daß eine von der Mitte der Verbindungslinie der Augemittelpunkte aus nach dem oberen Endpunkt von l gezogene Linie s' von der Linie s und also auch von der Visirebene so wenig abweicht, daß der Winkel zwischen l und s' noch gleich 90° angenommen werden könne. Es ist dann weiterhin die Höhe $l = 1$ gesetzt und so die Gleichung (1) entstanden. Hierbei ist aber nicht beachtet, daß man, sobald einmal jener Winkel $= 90^\circ$ angenommen wird, l nicht mehr von beliebiger GröÙe annehmen darf, was unter andern Umständen allerdings statthaft wäre, sondern daß l jedenfalls eine im Vergleich zu s verschwindende GröÙe ist. Berücksichtigt man dies, so geht die Gleichung (2) in folgende über:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g \operatorname{tg} m \operatorname{tg} n}.$$

Diese letztere ist die richtige Formel, und es bedarf meine frühere Angabe hiernach der Berichtigung¹⁾. Hr. Hering findet die Formel:

$$\operatorname{tg} \pi = \frac{s(\operatorname{tg} m + \operatorname{tg} n)}{2g}.$$

Diese Formel ist ganz unbedingt falsch, mögen nun die Winkel m und n sich auf die verticale oder horizontale Axe der ursprünglichen Projectionsebene beziehen. Wenn also Hr. Hering sich künftighin wieder dem an und für sich recht dankenswerthen Geschäft widmen will, die Rechnungsverstöße in den Arbeiten Anderer aufzusuchen, so wäre doch zu wünschen, daß er bei solchen Gelegenheiten nicht größere Fehler mache als die er zu corrigiren beabsichtigt. —

Endlich macht es mir Hr. Hering zwar nicht zum Vor-

1) Ich hatte die Formel trigonometrisch abgeleitet. Die Ableitung läßt sich aber eleganter und präciser auf analytisch-geometrischem Wege geben.

wurf, daß ich den Horopter zu bestimmen versucht, wohl aber, daß ich zur experimentellen Aufsuchung correspondirender Punkte mich des Doppelsehens bedient habe. Auch dieß würde Hrn. Hering nicht als ein Widerspruch erscheinen, wenn er sich mit der Erfahrung genügend vertraut gemacht hätte, daß bei allem Stereoskopiren, namentlich mit freiem Auge, ein Doppeltes möglich ist: eine Bildung der stereoskopischen Vorstellung oder ein Beziehen eines jeden Doppelbildes auf den Ort, den das flächenhafte Object einnimmt: das Verhältniß der zwei Netzhautbilder zu einander enthält das Motiv zu jener, nebenherlaufende sonstige Wahrnehmungen enthalten das Motiv zu diesem. Indem wir die Aufmerksamkeit nach der einen oder andern Richtung überwiegend denken können, steht es innerhalb gewisser Gränzen in unserer Willkür, ob wir einfach oder doppelt stereoskopisch sehen wollen. Lediglich diese aus der Beobachtung längst bekannte Thatsache habe ich in meinen Versuchen benutzt.

Was nun die specielle Bestimmung des Horopters betrifft, so habe ich in meinen »Beiträgen zur Theorie der Sinneswahrnehmung« zuerst die Horopter der Winkelverschiebung und queren Verschiebung von einander getrennt und zugleich nachgewiesen, daß die bisherigen Untersuchungen schon in der Methode verfehlt waren, indem sie immer nur je einen dieser partiellen Horoptern, nicht aber beide zusammen und den aus ihnen zu constatirenden Totalhoropter in Betracht zogen ¹⁾. In der Bestimmung des Horopters der Winkelverschiebung habe ich mich jedoch geirrt. Nachdem dieser sowie der Totalhoropter nunmehr durch eine eingehende mathematische Untersuchung von Helmholtz ²⁾ deren Veröffentlichung wohl demnächst zu erwar-

1) Was Hr. Hering bei Gelegenheit des Horopters der Winkelverschiebung (S. 123) über die Unmöglichkeit sagt, daß ein Winkel durch Projection vom monocularen auf das binoculare Sehfeld verschwinde, ist irrtümlich. Ich verweise ihn in dieser Beziehung auf Meißner's neue Versuche über die Augenstellungen, wo diese Projectionen richtig ausgeführt sind. (Zeitsch. für rat. Medicin, Bd. VIII S. 19.)

2) Mitgetheilt dem naturwissenschaftlichen Verein zu Heidelberg.

ten steht, endlich festgestellt worden ist, kann ich mich eines weiteren Eingehens auf die Horopterfrage hier enthalten. Was aber die Doppelbilderversuche betrifft, die ich bei dieser Gelegenheit angestellt habe, so muß ich nach wiederholter Prüfung an der Richtigkeit derselben festhalten. Hrn. Hering's Einwände beruhen auch hier, wie bei den stereoskopischen Strahlbilderversuchen auf einer voreiligen Verallgemeinerung eigener unvollkommener Versuchsergebnisse. Wie meine Beobachtungen aus der mathematischen Horoptertheorie abgeleitet werden können, wird wohl die Zukunft lehren.

Heidelberg, im August 1863.

XII. Höhe des Aconcagua.

Durch eine vollständige geodätische Operation hat Hr. Pissis gefunden, daß der Aconcagua in Chile die Höhe von 6834 Meter besitzt, mithin den Chimborasso um etwa 300 Meter übertrifft¹⁾. Zugleich weist er nach, daß dieser Berg, der insgesamt für einen Vulkan ausgegeben wird, nichts Vulkanisches hat, sondern vom Fufse bis zur Spitze aus geschichtetem Gestein besteht, zu unterst aus den überall in den Anden vorkommenden Porphyren²⁾, und oben aus kreidigem Terrain (*Compt. rend. LVII, 33*).

1) Auch drei andere Gipfel in der Nähe sind nach ihm respective 6799, 6527 und 6347 Meter hoch.

2) Die aber doch schwerlich den geschichteten Gesteinen beizuzählen sind. P.